

UNTERSUCHUNG MAKROSKOPISCHER
DICHTEFLUKTUATIONEN
VON WASSERSTOFF IN NIOB
MIT NEUTRONEN - RADIOGRAPHIE
UND -BEUGUNG

VON

GUNNAR STEYRER

JUNI
1986



LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN
FAKULTÄT FÜR PHYSIK

UNTERSUCHUNG MAKROSKOPISCHER DICHTEFLUKTUATIONEN VON
WASSERSTOFF IN NIOB MIT NEUTRONEN-RADIOGRAPHIE UND -BEUGUNG

Dissertation der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Gunnar Steyrer
aus Fürth

München, den 16. Juni 1986



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. J. Peisl

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. H. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 1986

Zusammenfassung

Der kohärente Phasenübergang in Niob-Wasserstoff in der Nähe des kritischen Punktes der α - α' Mischungslücke wird untersucht.

Mit der Methode der Radiographie mit Neutronen und einer tomographischen Rekonstruktion wird die räumlich variierende Konzentrationsverteilung der gelösten Wasserstoffatome über das gesamte Probenvolumen bestimmt.

Die Existenz von makroskopischen Moden, welche Fluktuationen der Wasserstoffdichte mit Wellenlängen in der Größe der Probendimensionen darstellen, kann nachgewiesen werden. Die Moden bestimmen die Konzentrationsverteilung in einem kohärenten Kristall mit freier Oberfläche in der inhomogenen Phase. Kohärenz kann bis zu 6°C unter den kritischen Punkt aufrechterhalten werden. Die Amplitude der Fluktuation über die Probenabmessung von 2 cm erreicht $\Delta c = 0.18 \text{ H/Nb}$. Die Abhängigkeit des Phasenübergangs von der Probenform führt zu unterschiedlichen Konzentrationsverteilungen in einem 'Zylinder' und in einer 'Scheibe'.

Die Stabilitätsgrenze zwischen der homogenen und inhomogenen kohärenten Phase wurde für zwei Konzentrationen bestimmt:

$$T_S = 167.9^{\circ}\text{C} \quad \text{für} \quad c_0 = 0.295 \text{ H/Nb}$$

$$T_S = 164.2^{\circ}\text{C} \quad \text{für} \quad c_0 = 0.275 \text{ H/Nb}$$

Der Ordnungsparameter in der inhomogenen Phase kann durch die klassische Landau-Theorie mit einem kritischen Exponenten 0.5 beschrieben werden.

Hochauflösende Messungen der Gitterparameterverteilung mit Neutronen bestätigen die Existenz eines kohärenten Bereiches innerhalb der Mischungslücke.

Kohärente spinodale Entmischung führt beim Abkühlen unter den kritischen Punkt zu einem Gleichgewichtszustand mit räumlich inhomogener Konzentrationsverteilung. Die Relaxationszeiten liegen in der Größenordnung von 10 Stunden.

Die Ergebnisse bestätigen die Theorie des kohärenten Phasenübergangs auf der Basis der elastischen Wechselwirkung. In einem kohärenten Niob-Gitter überwiegt der Einfluß der Oberfläche durch die lange Reichweite der elastischen Wechselwirkung.

Zur Berechnung der Konzentrationsverteilung in absoluten Einheiten aus den Radiographien wird der Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff in Niob für thermische Neutronen in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Neutronen und der Proben temperatur gemessen. Ein Vergleich mit Rechnungen wird vorgenommen und es zeigt sich, daß Wasserstoff in Niob als harmonischer Oszillator angesehen werden kann.

Inhaltsverzeichnis

I. Einführung und Zielsetzung	1
II. Das System $\text{NbH}_x(\text{NbD}_x)$	3
III. Theorie	5
1. Elastische Wechselwirkung	5
2. Kohärentes und inkohärentes Gitter	9
3. Elastische Moden	11
4. Makroskopische Moden in einem Rotations-Ellipsoid	13
5. Freie Energie und kohärenter Phasenübergang	16
6. Kohärente spinodale Entmischung	21
IV. Der Wirkungsquerschnitt	23
1. Experimentelle Bestimmung in NbH_x	25
2. Versuchsaufbau	26
3. Unbeladene Niob Einkristalle	27
4. Polykristallines unbeladenes Niob	28
5. Polykristallines NbH_x	29
5.1 Protonen-Gas	30
5.2 Anisotroper harmonischer Oszillator	31
5.3 Abhängigkeit von der Wellenlänge	32
5.4 Abhängigkeit von der Temperatur	33
5.5 Diskussion	35
V. Neutronen Radiographie	37
1. Die Methode	37
2. Prinzipien der Radiographie mit Neutronen	38
3. Die Neutronen-Kamera	40
4. Konzentrationsbestimmung	42
5. Probendefinition	45
6. Beladung	48

VI. Ergebnisse der radiographischen Messungen	52
1. Langgestreckte Geometrie 'Zylinder'	52
1.1 Ergebnisse für den Zylinder	55
1.2 Vergleich der Projektionen mit der Theorie	63
2. Der inkohärente Kristall	67
3. Tomographie	68
3.1 Mathematische Grundlagen	69
3.2 Test des Computer-Programms	73
3.3 Tomographie an der kohärenten Probe	74
3.4 Tomographie an einem inkohärenten Kristall	78
4. Abgeflachte Geometrie 'Scheibe'	80
4.1 Ergebnisse	80
4.2 Diskussion	83
4.3 Vergleich mit der Theorie	84
5. Formabhängigkeit des kohärenten Phasenübergangs	85
6. Zusammenfassung der Ergebnisse	86
VII. Gitterparametermessungen	88
1. Streuendes Volumen	89
2. Grundlagen der Doppelkristall-Diffraktion	90
3. Gleiche Netzebenenabstände für Monochromator und Probe	91
4. Das Doppelkristall-Diffraktometer S21 am ILL	92
5. Beladung	93
VIII. Ergebnisse der Gitterparametermessungen	94
1. Diskussion	96
2. Kohärente spinodale Entmischung	97
Literaturverzeichnis	99

I. Einführung und Zielsetzung

Viele fundamentale Eigenschaften realer Festkörper werden durch Defekte beeinflusst. Atomarer Wasserstoff, gelöst in Metallgittern, stellt ein einfaches Modellsystem dar, dessen Untersuchung entscheidende Impulse für die Grundlagenforschung sowie für Anwendungen in der Technik geliefert hat.

Die makroskopischen Auswirkungen der Defekte können nur durch eine Klärung der Ursachen auf einer atomistischen Skala verstanden werden. So ist die Versprödung von Werkstoffen durch Wasserstoff stark von dessen Wechselwirkung mit inneren Spannungsfeldern der Metallmatrix abhängig. Die Eigenschaften einer solchen Wechselwirkung können am kohärenten Phasenübergang im System Niob-Wasserstoff untersucht werden. Dieser konnte mit einer Theorie beschrieben werden, welche den Wasserstoff als ein Gittergas betrachtet und die anziehende Kraft zwischen den gelösten Wasserstoffatomen einer elastischen Wechselwirkung zuschreibt, die indirekt durch Verzerrungsfelder im Wirtsgitter erzeugt wird [1,2].

Die große Reichweite der Verzerrungen unter der Bedingung eines kohärenten Gitters führt zu einer Dichteverteilung des Wasserstoffs, die auf makroskopischen Dimensionen variiert und von der geometrischen Form der untersuchten Probe abhängig ist.

Der experimentelle Nachweis eines kohärenten Phasenübergangs in NbH_x gelang Zabel [3,4] durch Messung des lokalen Gitterparameters mit Röntgenbeugung. Diese Untersuchungen ergaben erste Hinweise auf die von der Theorie vorhergesagten makroskopischen Fluktuationen der Wasserstoffdichte. Allerdings konnte kein direkter und quantitativer Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen vorgenommen werden, da mit Röntgenstrahlen nur oberflächennahe Bereiche der Proben untersucht werden können. Damals lagen auch nur Rechnungen für kugelförmige Proben vor, die Messungen hingegen wurden an Scheiben durchgeführt.

Formabhängige Spinodaltemperaturen und Diffusionskoeffizienten konnten durch anelastische Relaxation [5,6] nachgewiesen werden. Auch mit Widerstandsmessungen (Elektrotransport) wurden Auswirkungen der makroskopische Moden untersucht [7]. Erste direkte Hinweise auf eine räumlich variierende Konzentrationsverteilung im Innern einer Probe unterhalb der Phasengrenze gaben Beugungsexperimente mit Neutronen [8].

Neuere Rechnungen [9,10] haben das Interesse an einer eingehenden Untersuchung dieses Phasenübergangs wieder erweckt, da nun Ergebnisse für Probenformen gewonnen wurden, welche den Experimenten besser angepaßt sind. Mit Neutronen statt Röntgenstrahlung als Sonde können Vorgänge im gesamten Volumen erforscht werden.

Die Auswirkungen des Phasenübergangs erstrecken sich auf makroskopische Dimensionen und rechtfertigen daher eine makroskopische Untersuchungsmethode, wie es die Radiographie mit Neutronen bietet. Neutronen durchdringen das Metallgitter fast ungestört, reagieren jedoch sehr empfindlich auf die räumliche Verteilung des eingelagerten Wasserstoffs. In Kombination mit einer Rekonstruktion durch Computer-Tomographie kann mit dieser Methode örtlich aufgelöst die Wasserstoffdichte im gesamten Volumen bestimmt und mit der Theorie verglichen werden. Die Bedeutung der elastischen Wechselwirkung kann damit geprüft und deren Konsequenzen in einer sehr direkten Weise veranschaulicht werden.

Durch hochauflösende Gitterparametermessungen mit Neutronen an einem Doppelkristall-Diffraktometer können sehr kleine Schwankungen der Verteilung der Defekte im Volumen untersucht werden. Mit dieser Methode soll das Zeitverhalten der Fluktuationen bei einer schnellen Abkühlung untersucht werden und der Nachweis der von der Theorie vorhergesagten 'kohärenten spinodalen Entmischung' in NbH_x erbracht werden.

II. Das System $\text{NbH}_x(\text{NbD}_x)$

Wasserstoff löst sich in Niob, wie in mehreren anderen Übergangsmetallen (Ta, V, Pd), in hohen Konzentrationen von mehr als einem Atom Wasserstoff pro Metallatom. Das Wasserstoffatom gibt sein Elektron an das Leitungsband des Metalls ab und besetzt als abgeschirmtes Proton Tetraederlücken im Niob-Wirtsgitter. Eine herausragende Eigenschaft dieser leichten Defekte ist ihre schnelle Diffusion, die mit der Beweglichkeit der Teilchen in einer Flüssigkeit vergleichbar ist. Daher wird Wasserstoff in diesen Metallen oft als eine 'Protonen-Flüssigkeit' betrachtet, die das statische Gitter durchdringt.

Die Analogie zu einem realen Gas wird besonders im System $\text{NbH}_x(\text{NbD}_x)$ durch das Auftreten von 3 Phasen unterstützt, welche Merkmale des festen, flüssigen und gasförmigen Aggregatzustandes haben. Fig.2.1 zeigt das Phasendiagramm von NbH_x für den in dieser Arbeit relevanten Temperatur- und Konzentrationsbereich [11].

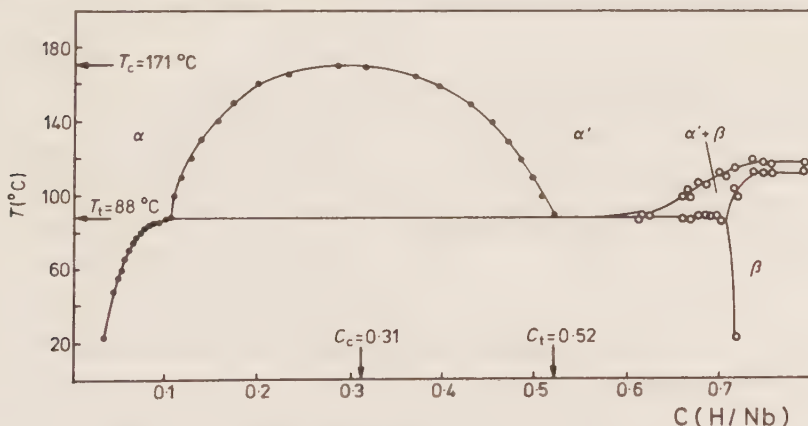


Fig.2.1 Phasendiagramm von NbH_x nach Zabel [11]

Oberhalb eines kritischen Punktes ist der Wasserstoff gleichmäßig auf den Tetraederplätzen des kubisch raumzentrierten Niob Wirtsgitter verteilt [12]. Eine Mischungslücke der α und α' Phase erstreckt sich bis zur

Tripellinie mit der β Phase. Wie Gas und Flüssigkeit unterscheiden sich die α und α' Phase in der Dichte; das Wirtsgitter behält seine ursprüngliche Struktur mit gleichmäßig besetzten Zwischengitterplätzen. Die der festen Phase des realen Gases entsprechende β Phase zeichnet sich durch eine Verringerung der Beweglichkeit des Wasserstoffs um 3 Größenordnungen [13,14] und durch dessen periodische Anordnung im Gitter aus, wodurch dieses leicht orthorhombisch verzerrt wird.

In dieser Arbeit wird der Bereich in der Nähe des kritischen Punktes des $\alpha \rightarrow \alpha, \alpha'$ (kurz $\alpha - \alpha'$) Phasenübergangs ($T_c = 171^\circ\text{C}$, $c_c = 0.31 \text{ H/Nb}$ [11]) untersucht.

Nach Alefeld [1] ist die elastische Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen die für diesen Phasenübergang verantwortliche anziehende Kraft. Diese tritt auf, da das Metallgitter kein starres Gebilde ist, sondern durch die Protonen deformiert wird. Sie wird durch das Verzerrungsfeld übermittelt, das durch Aufweitung des Gitters um ein Proton entsteht.

Eine ausführliche theoretische Untersuchung des $\alpha - \alpha'$ Phasenübergangs auf der Basis der elastischen Wechselwirkung wurde von Wagner und Horner [2,15] gegeben. Eine Übersicht kann in [16] gefunden werden. Es gelang, das Phasendiagramm in der Nähe des kritischen Punktes zu erklären. Man stieß dabei auf ungewohnte Phänomene die auf Grund der langen Reichweite der Verzerrungsfelder und unter der Voraussetzung eines kohärenten Gitters auftreten sollen. Dies sind unter anderen die Unterdrückung von kritischen Fluktuationen durch Kohärenzspannungen und eine langsam über das gesamte Probenvolumen variierende Dichteverteilung des Wasserstoffs, welche über elastische Randbedingungen von der Probengeometrie abhängt.

Verschiedene Aspekte dieses Phasenübergangs werden in einer Reihe von Arbeiten theoretisch behandelt [17-23]. In der Übersicht in Kapitel III soll die für die Interpretation der Experimente nötige Theorie von einem phänomenologischen Standpunkt aus dargestellt werden.

III. THEORIE

1. Elastische Wechselwirkung

Der Einbau eines Wasserstoffatoms auf einen Zwischengitterplatz der Niobmatrix führt zu einer Verschiebung der Wirtsgitteratome aus ihren Gleichgewichtslagen im ungestörten Kristall. Die so entstandenen langreichweitigen Verzerrungsfelder sind die Ursache für eine schwache anziehende Wechselwirkung zwischen den gelösten Protonen, die indirekt über das Wirtsgitter übermittelt wird. Über die direkte elektronische Abstoßung der abgeschirmten Protonen ist wenig bekannt. Es wird hier davon ausgegangen, daß sie kurzreichweitig ist und durch ein hartes Kugelpotential ('hard core') angenähert werden kann. Diese Vereinfachung ist dadurch gerechtfertigt, daß die Eigenschaften des Systems in der Nähe des kritischen Punktes wenig von der genauen Art dieser direkten Wechselwirkung abhängen werden [2]. Diese Annahme wird in der vorliegenden Arbeit experimentell gerechtfertigt.

Die elastische Energie, die in einem durch gelösten Wasserstoff verzerrten Kristall gespeichert ist, kann verstanden werden als Unterschied zwischen der Energie des je nach der Verteilung des Wasserstoffs verzerrten Gitters und der Arbeit, welche durch die Verschiebung der Gitteratome geleistet wurde [2].

$$\begin{aligned} E_{el} &= 1/2 \sum_m \phi_{mn} u_n - \sum_m K_m(\tau) u_m(\tau) \\ &= - 1/2 \sum_m K_m(\tau) u_m(\tau) \quad (\text{Summenkonvention}) \end{aligned} \quad (3.1)$$

Hierbei wurde der 'Kanzaki-Formalismus' angewendet [24], welcher die langsam mit dem Abstand zum Defekt abfallenden Verschiebungen $\underline{u}$ durch linear superponierbare Kräfte $\underline{K}$ parametrisiert, die im reinen Kristallgitter die selben Verschiebungen hervorrufen würden wie man sie im gestörten Gitter findet. Für die 'Kanzaki-Kräfte' kann man die Annahme machen, daß sie

kurzreichweitig sind und somit nur auf die Wirtsatome in wenigen Schalen um ein Wasserstoffatom angebracht werden müssen. ϕ_{mn} sind die Kraftkonstanten und τ bezeichnet die Verteilung des Wasserstoffs.

Das erste Moment der Kräfteverteilung ist der Doppelkrafttensor P , welcher die Stärke und die Symmetrie des Verzerrungsfeldes in weiterer Entfernung vom Wasserstoff angibt. Er kann durch Huangstreuung [24] bestimmt werden, seine Spur ist auch über die Volumenaufweitung durch den Wasserstoff gegeben. Es zeigt sich, daß für Wasserstoff in Niob das Fernfeld der Verzerrungen trotz der tetragonalen Defektlage kubische Symmetrie hat. Dies folgt auch aus dem Fehlen eines Snoek-Effekts an diesem System [26].

Das Gitter wird im weiteren in harmonischer Kontinuumsnäherung für elastisch isotrope Medien beschrieben. Die zugrunde liegende Idee ist, daß der Aufbau einer räumlich schnell variierender Dichte durch Kohärenzspannungen unterdrückt wird. Im kohärenten Bereich (siehe Abschnitt 2 dieses Kapitels) erwartet man also auf mikroskopischer Ebene kleine Dichtegradienten und somit im makroskopischen Mittel langsam veränderliche Auslenkungen.

Es gibt Versuche, eine Anisotropie des Wirtsgitters in die Theorie einzubeziehen [23]. Die wesentlichen Ergebnisse bleiben davon unberührt. Beladenes Niob zeigt eine schwächere Anisotropie als reines Niob [27].

In der Kontinuumsnäherung lautet die elastische Energie [2]:

$$H_{el} = -1/2 \int \epsilon_{\alpha\beta}(\underline{x}) P_{\alpha\beta} \rho(\underline{x}) dV \quad (3.2)$$

Hierbei wird die Wasserstoffverteilung durch eine kontinuierliche Dichte $\rho(\underline{x})$ ersetzt, $\epsilon(\underline{x})$ ist der Verzerrungstensor. Die Antwort des Gitters auf Verzerrungen bestimmen die elastischen Konstanten, womit vom Verzerrungstensor zum Spannungstensor übergegangen werden kann. Unter Berücksichtigung der Erzeugung der Spannungen durch den gelösten Wasserstoff

setzt man den Spannungstensor σ durch Gleichung (3.3) an:

$$\sigma_{\alpha\beta} = C_{\alpha\beta\lambda\nu} \epsilon_{\lambda\nu} - P_{\alpha\beta} \rho(\underline{x}) \quad (3.3)$$

Mit diesem Spannungstensor läßt sich ein elastisches Randwertproblem formulieren, aus dessen Lösung bei gegebener Dichteverteilung $\rho(\underline{x})$ die Verschiebungen berechnet werden können.

$$\partial_\beta \sigma_{\alpha\beta}(\underline{x}) = 0 \quad \underline{x} \text{ in } V \quad (3.4)$$

$$n_\beta(\underline{x}) \sigma_{\alpha\beta}(\underline{x}) = 0 \quad \underline{x} \text{ auf } 0 \quad (3.5)$$

Hierbei bedeutet (3.4) eine Gleichgewichtsbedingung im Volumen V und (3.5) eine elastische Randbedingung für die freie Oberfläche 0 . Im Rahmen der Elastizitätstheorie muß allerdings der aus dem Spannungstensor gewonnene Verzerrungstensor gewisse Kompatibilitäts-Bedingungen erfüllen. Diese stellen sicher, daß mit dem Verzerrungstensor ein 'glattes' (stetig differenzierbares) Verschiebungsfeld verknüpft ist, wie es im Rahmen der Kontinuums-Näherung auch nur behandelt werden kann.

Die physikalische Interpretation dieser Bedingung führt zu dem Konzept des kohärenten und inkohärenten Gitters (siehe Abschnitt 2).

Die Lösungen des Gleichungssystems (3.4,3.5) bestimmen für eine gegebene Dichteverteilung des Wasserstoffs $\rho(\underline{x})$ die damit verbundenen Verschiebungen der Gitteratome und die elastische Energie. Gesucht ist aber vielmehr diejenige Wasserstoffverteilung, welche sich bei gegebener mittlerer Dichte und Temperatur auf der Basis der nun bekannten Stärke der elastischen Wechselwirkung von selbst einstellen wird. Dieser Schritt wird durch die Einführung der elastischen Moden und eine Betrachtung der damit verbundenen freien Energie vollzogen, worauf im Abschnitt 3 eingegangen wird.

Einige wichtige Konsequenzen ergeben sich aus der bisher entwickelten Theorie. Die lange Reichweite der Wechselwirkung folgt aus der Übermittlung der Kräfte durch Verzerrungsfelder, die nur langsam mit dem Abstand zum Wasserstoff abfallen. Es geht die gesamte Wasserstoffverteilung im Kristall in Gleichung (3.1) ein und über die elastischen Randbedingungen (3.5) wird eine Abhängigkeit von der Probenform deutlich. Das Anwachsen von Spannungen erhöht die elastische Energie, so daß ein freies System große Dichtegradienten wegen dabei auftretender Kohärenzspannungen zugunsten räumlich langsam veränderlicher Verteilungen unterdrücken wird.

2. Kohärentes und inkohärentes Gitter

Das Phasendiagramm von NbH_x , so wie es von Zabel [11] röntgenographisch bestimmt wurde und in Fig.2.1 gezeigt ist, bezieht sich auf einen Zustand (in Analogie zum gasförmig-flüssig Phasenübergang eines realen Gases), in dem die beiden Phasen räumlich scharf voneinander getrennt sind. Da sich die Phase des Gittergases (α) von der Phase der Gitterflüssigkeit (α') in der Wasserstoffdichte und somit im Gitterparameter unterscheidet, ist eine scharfe Grenzfläche nur in einem Gitter möglich, wo der Zusammenhalt der Gitterebenen untereinander zerstört ist. Diesen Zustand nennt man ein inkohärentes Gitter, im Gegensatz zu einem kohärenten Gitter, das zwar verzerrt sein kann, aber noch ein stetiges Netzwerk besitzt. Fig.3.1 zeigt schematisch diese beiden Zustände.

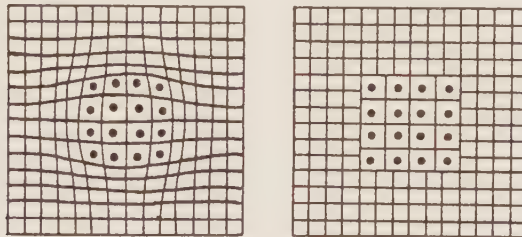


Fig.3.1 Kohärentes (links) und inkohärentes Gitter (rechts)

Im kohärenten Kristall werden bei inhomogener Dichteverteilung im allgemeinen Kohärenzspannungen auftreten; hingegen ein inkohärenter Kristall hat diese durch plastische Deformationen abgebaut. Im Rahmen der Kontinuumstheorie stellen die Kompatibilitätsbedingungen sicher, daß aus einer Lösung der Gleichungssysteme (3.4,3.5) mit dem Spannungstensor ein kontinuierliches Verschiebungsfeld, also ein kohärenter Kristall verbunden ist. Die triviale Lösung von (3.4,3.5) ist $\sigma = 0$. Nur eine konstante oder linear veränderliche Dichteverteilung sind auch in einem kohärenten Gitter

frei von Kohärenzspannungen und somit zulässige Lösungen [2]. Andere Dichteverteilungen mit einem spannungsfreien Verzerrungstensor können nur in einem inkohärenten Gitter realisiert werden.

Ausgehend von einer homogenen Phase oberhalb des kritischen Punktes in einem kohärenten Einkristall, muß zur Entstehung eines inkohärenten Zustandes ein Grenzwert der inneren Spannungen erreicht werden, welcher mit der kritischen Schubspannung charakterisiert wird. Erst dann können in einem Einkristall Versetzungen gebildet werden, schon vorhandene wandern oder Netzebenen abgleiten.

In den polykristallinen Drahtproben Zabels [11] war ein inkohärenter Zustand von vornherein gegeben. An diesen Proben konnte die 'inkohärente' Phasengrenze bestimmt werden.

Eine Abschätzung des Bereiches, in dem der kohärente Zustand noch aufrechterhalten werden kann, wird von Burkhardt [20] gegeben. Dies geschieht durch einen Vergleich der kritischen Schubspannung mit den Kohärenzspannungen, die aus theoretisch bestimmten Dichteverteilungen folgen würden. Es zeigt sich, daß für eine sphärische Probe diese Temperaturspanne bis einige Grad Celsius unter den kritischen Punkt reichen kann, in Abhängigkeit von der mittleren Konzentration des Wasserstoffs, welche die entstehende Spannungsverteilung bestimmt.

Die Messungen Zabels [3] konnten experimentell die Existenz eines zum Großteil kohärent bleibenden Gitters innerhalb der α - α' Mischungslücke nachweisen. Die untere Grenze wird in der Praxis von der Perfektion des Kristalls und den Auswirkungen der Beladung bestimmt. Perfekte Niob-Einkristalle können nicht hergestellt werden, so daß empirisch von einer weitgehend unbekannten Güte der Proben ausgegangen werden muß. Aufschlüsse über das Maß der Störungen des Gitters erhält man durch eine Bestimmung der Mosaikverkipfung.

3. Elastische Moden

Für eine beliebige Verteilung $\rho(\underline{x})$ der Protonen in einem kohärenten Kristall mit freier Oberfläche kann der Spannungstensor linear in der Konzentration angesetzt werden [2]. Dadurch erhält man ein elastisches Eigenwertproblem zur Bestimmung der Verschiebungen. Die a priori unbekannte Dichteverteilung $\rho(\underline{x})$ kann man durch die Einführung der elastischen Moden ψ_L ersetzen. Diese können als die Eigenmoden eines durch innere Spannungen erzeugten makroskopischen Verzerrungsfeldes interpretiert werden und diagonalisieren die elastische Wechselwirkung. Die Dichteverteilung ergibt sich aus der Entwicklung nach diesen Moden mit vorerst noch unbekannten Amplituden ρ_L .

$$\rho(\underline{x}) = \rho_0 + \sum_{L=0} \rho_L(T, \rho_0) \psi_L(\underline{x}) \quad (3.6)$$

Analog setzt sich die elastische Energie damit zusammen :

$$H_{el}(\rho(\underline{x})) = -1/2 \sum_L E_L \rho_L^2 \quad (3.7)$$

E_L sind die Eigenwerte bezüglich der Moden ψ_L . Sie hängen von der Spur des Doppelkrafttensors und den elastischen Konstanten ab.

Das Eigenwertproblem muß nun zur Bestimmung der E_L für eine über die Probenform analog zu (3.5) gegebene Randbedingung gelöst werden. Im allgemeinen Fall spaltet das Spektrum der elastischen Moden in zwei Teile auf [2]:

1) Makroskopische Moden, die von der Form der Probe abhängen. Sie haben energetisch diskrete Eigenwerte, deren zwei höchste entartet sind und einer konstanten Dichte bzw. einer linear veränderlichen Dichte entsprechen.

2) Volumenmoden, die unabhängig von Randbedingungen sind. Alle ihre Eigenwerte sind energetisch entartet und liegen tiefer als die der makroskopischen Moden. Sie können mit der Annahme von periodischen Randbedingungen bestimmt werden.

In der Nähe des kritischen Punktes sind nur die makroskopischen Moden von Bedeutung [2]. Die Volumenmoden werden hier nicht betrachtet und sind durch Neutronenstreuung an Niob-Deuterium [28] und durch Huangstreuung mit Neutronen [8] nachgewiesen worden. Im Einklang mit der Theorie konnte die starke Unterdrückung unter den kritischen Punkt durch Kohärenzspannungen festgestellt werden.

Die analytische Form der makroskopischen Moden wird der geometrischen Form der Probe angepaßt. Bisher war das Eigenwertproblem in kompakten Körpern für eine isotrope Kugel gelöst worden [2], wobei die Abhängigkeit vom Winkel durch axialsymmetrische sphärische Harmonische beschrieben wurde. Das diskrete Spektrum der Eigenwerte konnte somit berechnet werden und es war möglich, den kohärenten Phasenübergang quantitativ zu beschreiben [2,15].

Die Mode einer konstanten Dichte und die lineare Mode haben auch für elastisch anisotrope Kristalle beliebiger Form dieselben Eigenwerte

$$E_{0,1} = p^2 \cdot K_T \quad (3.8)$$

$3P$ ist die Spur des Doppelkrafttensors und K_T die isotherme Kompressibilität. E_0 kann auch als die Summe der elastischen Wechselwirkung angesehen werden.

Maier-Bötzl und Platzer [9,10] gelang es, die makroskopischen Moden in analytischer Form auch für ein elastisch isotropes Rotations-Ellipsoid zu finden. Diese geometrische Form kann als Näherung für die zylindrischen Proben angesehen werden, die in den Experimenten verwendet werden. Deshalb soll im folgenden näher auf diese Ergebnisse eingegangen werden.

4. Makroskopische Moden in einem Rotations-Ellipsoid

Die hauptsächliche mathematische Komplikation, die sich bei Behandlung des Randwertproblems (3.4,3.5) mit Hilfe der elastischen Moden ergibt, ist die Tatsache, daß die Eigenwerte auch in die Randbedingung (3.5) mit eingehen. Dadurch versagen die üblichen Näherungsmethoden. Deshalb konnte auch bis jetzt keine Lösung für eine zylindrische Form gegeben werden, wie es sich die Experimentatoren gewünscht hätten.

Die makroskopischen Moden ψ_L konnten für $L < 4$ analytisch berechnet werden. Die Darstellung der Moden mit höherer Ordnung ist jedoch mit großem rechnerischen Aufwand verbunden [29]. Die Moden $L=4,5$ wurden noch numerisch berechnet. Für den Vergleich mit dem Experiment sind diese nun bekannten Moden ausreichend, da höhere Ordnungen in der Nähe des kritischen Punktes keine Rolle spielen [2].

Die Abhängigkeit des diskreten Spektrums der Eigenwerte E_L vom Verhältnis der Halbachsen des Ellipsoids nach [10] ist in Fig.3.2 dargestellt. Es zeigt sich eine asymptotische Entartung aller Eigenwerte für die Form eines Drahtes ($a/b \rightarrow 0$). Dies spiegelt die Abwesenheit von Kohärenzspannungen für diese Probenform wieder. Für $a=b$ werden die von der Kugel bekannten Werte erhalten. Die kohärenzspannungsfreien Moden $L=0,1$ haben für alle a/b den konstanten höchsten Eigenwert und werden die Konzentrationsverteilung in der Nähe des kritischen Punktes in großem Maße bestimmen. Zwischen $b/a=0.5$ und $b/a=0.2$ kreuzen sich die Eigenwerte für Moden, welche symmetrisch bzw. antisymmetrisch entlang der z -Achse sind. Dies bedeutet für die niedersten Ordnungen, die mit Spannungen verbunden sind ($L=2,3$), daß für langgestreckte Ellipsoide ($\rightarrow$ Draht $\rightarrow$ Zylinder) die symmetrische Dichteverteilung der $L=2$ Mode dem linearen Gradienten ($L=1$) überlagert ist, bei abgeplatteter Geometrie hingegen ($\rightarrow$ Scheibe $\rightarrow$ Folie) die $L=3$ Mode einen zusätzlichen Gradienten erzeugen wird. Der Zylinder ($a/b \approx 0.5$) wird durch $L=2$ stärker beeinflusst.

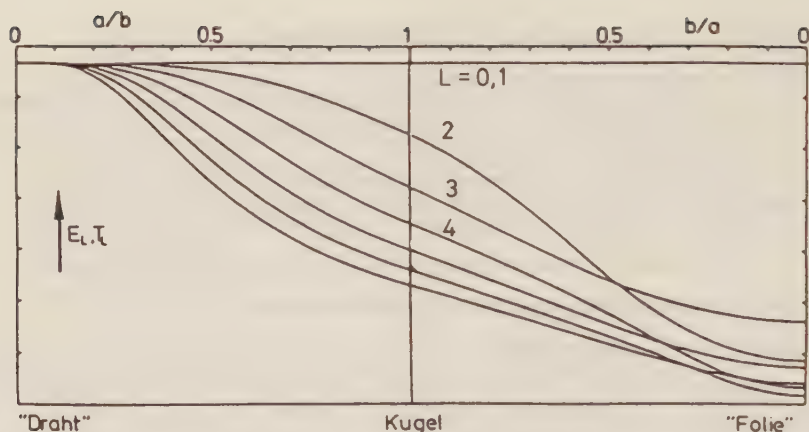


Fig.3.2 Eigenwerte bzw. Spinodaltemperaturen in einem Rotations-Ellipsoid in Abhängigkeit vom Halbachsenverhältnis (nach [10])

Die von Zabel [4] beobachtete Spaltung seiner Proben konnte mit diesem Wechsel der Symmetrie der niedersten makroskopischen Mode, die Kohärenzspannungen erzeugt, erklärt werden [10].

Die umfangreichen Rechnungen und die analytischen Ergebnisse können in der Literatur gefunden werden [9,10,30]. Eine graphische Darstellung in zwei Variationen der $L=2$ (symmetrischen) und $L=3$ (antisymmetrischen) Mode ist in Fig.3.3 und 3.4 gezeigt. Ein a/b Verhältnis von 0.5 ist einer der in den Experimenten verwendeten Proben am besten angepaßt. Die Darstellung in Fig.3.3a und 3.4a (angelehnt an [10]) ist eine perspektivische Auftragung der Dichte über einem Schnitt entlang der z -Achse des Ellipsoids. Die Dichteverteilung ist rotationssymmetrisch um diese Achse ($x=0$) und als eine Fluktuation um die mittlere Dichte aufzufassen, welche hier den Nullpunkt der Dichteachse bildet.

In Fig.3.3b und 3.4b ist für die beiden Moden die Darstellung der Dichteverteilung durch Höhenlinien konstanter Dichte gewählt [29]. Das gezeichnete Gebiet zeigt die gleiche Schnittebene wie in den perspektivischen

Figuren. Die angegebenen Werte stellen, beliebig normiert, die Abweichungen von der mittleren Dichte dar; zu einer Bestimmung der tatsächlich auftretenden Amplituden der einzelnen Moden muß die freie Energie untersucht werden.

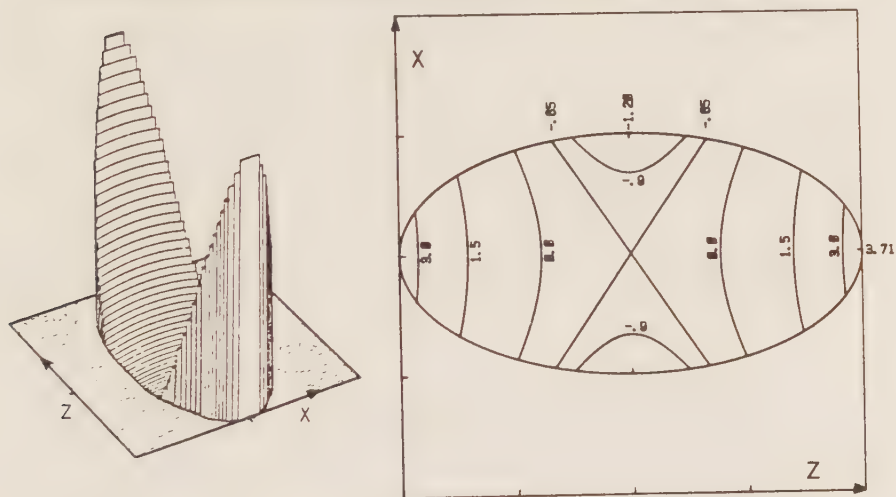


Fig.3.3 Makroskopische Mode $L=2$ nach Platzter [10] und Maier-Bötzel [29]

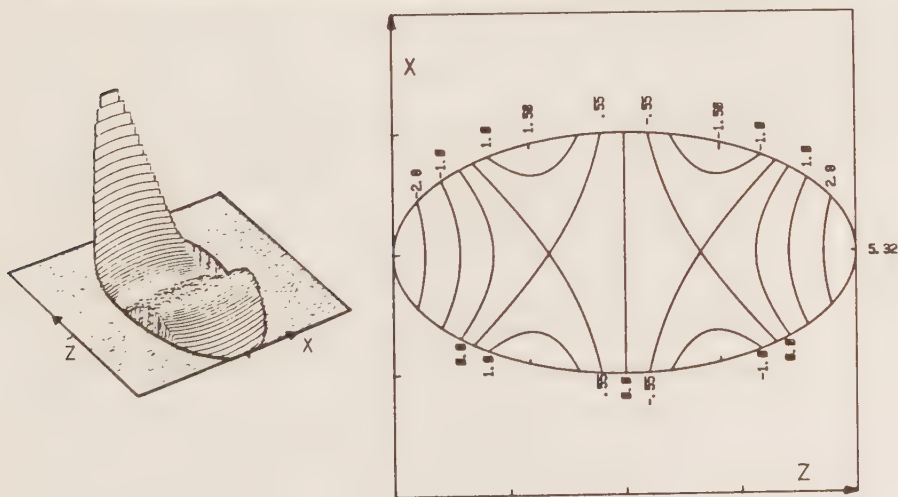


Fig.3.4 Makroskopische Mode $L=3$ (Erläuterungen siehe Text)

5. Freie Energie und kohärenter Phasenübergang

Die indirekte Wechselwirkung der Protonen über das Wirtsgitter ist in eine elastische Wechselwirkung der Protonen untereinander überführt worden. Der gesamte Hamilton-Operator der Defekte enthält daher Anteile mit sehr unterschiedlicher Reichweite. Einerseits die langreichweitigen Beiträge der makroskopischen Moden und zum anderen die kurzreichweitigen elastischen Anteile der Volumenmoden und die elektronische Coulomb-Abstoßung. Letztere werden in einem Hamilton-Operator eines Referenz-Systems mit sämtlichen kurzreichweitigen Anteilen zusammengefaßt; Möglichkeiten zu dessen Behandlung sind in [15] ausführlich dargelegt. Die freie Energie des Referenz-Systems wird durch eine Landau-Form beschrieben [2].

Die elastische Energie, welche mit den makroskopischen Moden verknüpft ist, kann durch eine Molekularfeld-Näherung behandelt werden. Dabei wird das Gitter in Zellen aufgeteilt, so daß die langreichweitigen Beiträge über diese gemittelt werden können. Schließlich erhält man die freie Energie aus einem Variationsansatz:

$$F(T, V, N) = \min_{\rho(\underline{x})} [f_0(T, \rho_0) - M(\rho_0)] \quad (3.9)$$

Hier bezeichnet f_0 die freie Energie des Referenz-Systems, M dagegen enthält die makroskopischen Anteile. N ist die konstante Anzahl der Protonen, ρ_0 die mittlere Dichte. Die Molekularfeld-Näherung ist dadurch gerechtfertigt, daß kurzzeitige Fluktuationen durch Kohärenzspannungen stark unterdrückt sind.

Gesucht ist nun diejenige Dichteverteilung $\rho(\underline{x})$, welche $(f_0 - M)$ bei gegebener Temperatur und mittlerer Dichte minimiert. Man kann zeigen [2], daß für Temperaturen oberhalb einer kritischen Temperatur eine konstante Dichte über das gesamte Volumen eine minimale freie Energie liefert.

Für ein reales Gas würde man unterhalb T_c eine freie Energie erwarten, die zwei Minima aufweist und woraus durch eine (Maxwell-) Doppeltangenten Konstruktion die Dichte der koexistierenden Phasen abgelesen werden könnte. Dies entspricht der α - α' Mischungslücke in einem inkohärenten Gitter mit räumlich scharf getrennten Phasen. Im kohärenten Kristall treten Kohärenzspannungen im Übergangsbereich zwischen den Phasen auf, welche die freie Energie erhöhen. Eine Berechnung der Ausmaße dieses Übergangsgebiets für ein kohärentes Gitter ergibt einen Wert in der Größenordnung der linearen Probenabmessungen mit einem Beitrag zur freien Energie proportional zum Volumen. Daher erhält man für $T < T_c$ keine zwei koexistierenden Phasen mit einer verschwindend kleinen Grenzschicht, wie im Fall des realen Gases.

Dennoch kann für $T < T_c$ die freie Energie erniedrigt werden, und zwar durch eine Kombination der makroskopischen Moden, welche zu einer auf den Probendimensionen langsam veränderlichen, inhomogenen Dichteverteilung führt. Es handelt sich also hier um einen Phasenübergang, der über die makroskopischen Moden von der geometrischen Form der Probe abhängt. Der tiefere Grund für dieses ungewöhnliche Verhalten liegt in der langen Reichweite der elastischen Wechselwirkung in einem kohärenten Gitter.

Die Änderung der freien Energie nach Gl.(3.9) durch eine Fluktuation der Form Gl.(3.6) beträgt [2]:

$$\Delta F = 1/2 \sum_{L \neq 0} [a(T, \rho_0) - E_L] \rho_L^2 \quad (3.10)$$

$$\text{mit} \quad a(T, \rho_0) = \partial^2 f_0 / \partial \rho_0^2 \quad (3.11)$$

Das Modell des 'hard core' liefert [15]:

$$a(T, \rho_0) = a_0(\rho_0) + a_1(\rho_0) T \quad (3.12)$$

Diese Näherung bestätigt das Experiment [6]; a_0 und a_1 werden in [15] berechnet.

Für den Bereich in der Nähe des kritischen Punktes werden wegen des diskreten Spektrums der Eigenwerte der makroskopischen Moden nur einige wenige mit niedrigen L zur Dichteverteilung beitragen [2]. In Fig.3.5 ist die freie Energie eines Rotations-Ellipsoids für drei Temperaturen unterhalb T_c dargestellt [29]. Die beiden Minima der freien Energie entsprechen den Dichten der α und α' Phasen in einem inkohärenten Kristall, in dem keine Kohärenzspannungen mehr auftreten. Dies ist der stabile Zustand absolut minimaler freier Energie, im Gegensatz zu dem dazu metastabilen Zustand der langsam variierenden Dichteverteilung im kohärenten Kristall. In einem Einkristall wird eine inkohärente Phasentrennung einsetzen, wenn die Kohärenzspannungen durch plastische Deformationen abgebaut werden können. Im kohärenten Zustand ist die freie Energie einer inhomogenen Dichte für $T < T_c$ dennoch niedriger als die einer konstanten Dichte. Aus Fig.3.5 ergibt sich, daß die $L=2$ Mode besonders für eine mittlere Dichte, die deutlich von der kritischen Dichte abweicht, eine Rolle spielt, wohingegen die $L=3$ Mode für den Bereich um ρ_c eine Erniedrigung bewirkt.

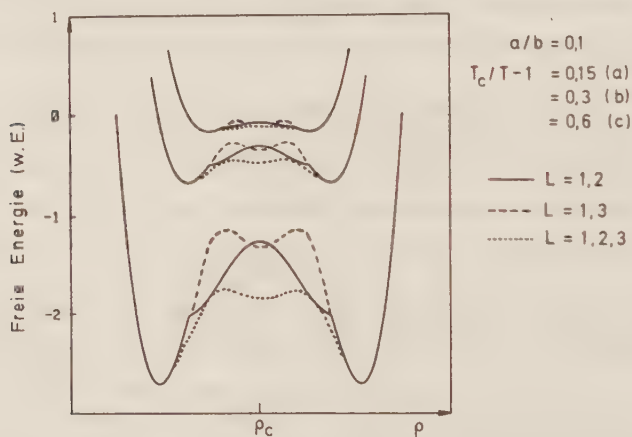


Fig.3.5 Freie Energie als Funktion der mittleren Dichte nach Maier-Bötzl [29]

Beiträge der Moden niederster Ordnung

Aus einer Minimierung der freien Energie bei gegebenem ρ_0 können die Amplituden ρ_L der beitragenden Moden bestimmt werden, indem man diese als Variations-Parameter betrachtet [29]. Für eine Kugel zeigen Rechnungen [2], daß es ausreicht, Moden bis $L=3$ zu berücksichtigen, dies wurde auch für das Rotations-Ellipsoid angenommen.

Über die nun bekannte Form der freien Energie können Fluktuationen in der Dichteverteilung betrachtet werden. Der Formalismus von Landau, welcher kritische Fluktuationen vernachlässigt und eine lange Reichweite der Kräfte voraussetzt, sollte für diesen kohärenten Phasenübergang in guter Näherung anwendbar sein. Dabei können die Amplituden der Moden ρ_L als Ordnungsparameter aufgefaßt werden und über die Entwicklungskoeffizienten der freien Energie kann jeder makroskopischen Mode ψ_L eine 'Spinodal-Temperatur' T_L als Lösung von Gl.(3.13) zugeordnet werden.

$$a(T, \rho_0) = E_L \quad (3.13)$$

Oder zusammen mit Gl.(3.12)

$$T_L = (E_L - a_0) / a_1 \quad (3.14)$$

T_L entspricht also derjenigen Temperatur, an der das Auftreten einer einzelnen Fluktuation der Form ψ_L die freie Energie nicht erhöht. Das Spektrum der elastischen Moden spiegelt sich in einer diskreten Sequenz von Spinodaltemperaturen wieder. Die Moden sind allerdings untereinander gekoppelt, da die freie Energie nicht diagonal in den ψ_L ist [2]. Daher erwartet man ein kontinuierliches Anwachsen der Amplitude der makroskopischen Moden mit abnehmender Temperatur beim Überschreiten der höchsten ($L=0,1$) Spinodalen. Diese stellt in der Nähe des kritischen Punktes die Stabilitätsgrenze zwischen der homogenen Phase und der inhomogenen Phase im kohärenten Gitter dar.

Die freie Energie des Referenz-Systems wird von Motnet und Vagnet [15] ausführlich behandelt. Das berechnete Phasendiagramm ist in Fig. 3.6 für eine Kugel dargestellt. Rechts sind die Amplituden der ersten drei inhomogenen Moden beim Abkühlen entlang der Linien 1-4 gezeigt. Am kritischen Punkt berührt die kohärente Phasengrenze (Linie Übergänge zweiter Ordnung: Weg 1-4) die inkohärente Phasengrenze. Dies ist Ausdruck der Spannungsfreiheit der $l=0,1$ Spinodalen. Ab zwei trikritischen Punkten (TKP) erhält man einen Phasenübergang erster Ordnung. Dies zeigt sich im sprunghaften Anwachsen der Amplituden der Moden beim Überschreiten der Phasengrenze (z.B. Weg 4 in Fig. 3.6).

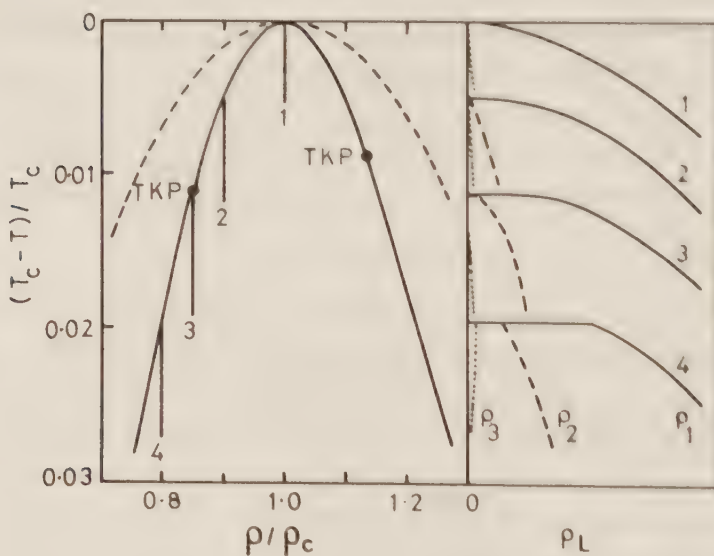


Fig.3.6 Phasendiagramm und Amplituden der Moden nach [15]

TKP = trikritische Punkte

Erläuterungen siehe Text

6. Kohärente spinodale Entmischung

Die kinetischen Aspekte und das Verhalten dieses Systems im Ungleichgewicht in der Nähe der Spinodalen werden in der Theorie von Janssen [17] ausführlich untersucht. Er geht von einer verallgemeinerten Diffusionsgleichung nach dem Vorbild der spinodalen Entmischung aus [31,32], wobei er zusätzlich den nicht-lokalen Charakter des chemischen Potentials berücksichtigt.

Bei einer schnellen Temperaturänderung von einem Gebiet konstanter Dichte in den instabilen Bereich unterhalb der Spinodalen bauen sich die makroskopischen Moden im Anfangsstadium nach einem einfach exponentiellen Gesetz auf. Für jede Mode ψ_L gibt es dabei eine bestimmte Relaxationszeit τ_L . In der Nähe der entsprechenden Spinodalen beobachtet man eine kritische Verlangsamung.

Das Wachstum zu späteren Zeiten bis zum Gleichgewicht mit inhomogener Dichteverteilung wird durch nicht-lineare Terme der Diffusionsgleichung begrenzt. Durch das diskrete Spektrum der Moden tragen nur einige wenige zu Fluktuationen bei.

Für die kritische Dichte ρ_c lassen sich die Gleichungen lösen und es ergibt sich bei Berücksichtigung der $L=1,2$ Moden [17]:

$$\rho_1(t) = \rho_1(0) \exp(t/\tau) [1 + (\rho_1(0)/\rho_1(\infty))^2 (\exp(2t/\tau) - 1)]^{-1/2} \quad (3.15)$$

und
$$\rho_2 = 0$$

Für eine Kugel mit Radius R ist

$$\tau = 8R^2(T/(T-T_c))/35D_0 \quad (3.16)$$

D_0 ist der Diffusionskoeffizient und τ die Relaxationszeit der $L=1$ Mode.

Das Wachstum hängt von dem Anfangswert $\rho_1(0)$ ab. Ausgangspunkt für eine Konzentrationsinhomogenität in einem realen Kristall sind Heterogenitäten in der Gitterstruktur, da Fluktuationen in der homogenen Phase selten sind. Bei einer schnellen Abkühlung innerhalb der inhomogenen Phase ($T_1 \rightarrow T_2$), ausgehend von einem Gleichgewichtszustand bei T_1 , gilt:

$$\rho_1(0, T_2) = \rho_1(\infty, T_1) \quad (3.17)$$

Die in diesem Kapitel III dargestellte Theorie soll in dieser Arbeit experimentell geprüft werden.

Zur Untersuchung des Niob-Wasserstoff Systems mit Neutronen ist die Kenntnis der Wirkungsquerschnitte für Neutronen von fundamentaler Wichtigkeit. Darauf wird im folgenden eingegangen.

IV. Der Wirkungsquerschnitt

In unmagnetischer Materie wechselwirken Neutronen als ungeladene Teilchen nur mit dem Kern der Atome. Man unterscheidet zwei fundamental unterschiedliche Prozesse: Absorption und Streuung. Die Stärke der Streuung kann durch die Streulänge b beschrieben werden. Sie ist der einzige Parameter für das Wechselwirkungspotential des Atomkerns mit einem Neutron, das wegen seiner kurzen Reichweite im Verhältnis zur Wellenlänge der Neutronen als punktförmig angesetzt wird. Die Streulänge b ist in der Praxis eine experimentell bestimmte Größe, die eher unsystematisch von einem Element zum nächsten variiert. Auch die verschiedenen Isotope eines Elementes geben Anlaß zu unterschiedlichen Streulängen. Falls der Kern einen Spin besitzt, erhält man zudem zwei verschiedene Streulängen, jeweils für parallele und antiparallele Konfiguration der Spins des Kerns und des Neutrons. Fluktuationen der Phasenverschiebung bei Streuung durch Isotopenmischung und Spin-Wechselwirkung führen dazu, daß nur der Mittelwert der Streulängen zu Interferenz führt. Diesen nennt man die kohärente Streulänge b_c :

$$b_c = \langle b \rangle \quad (4.1)$$

Die mittlere quadratische Abweichung von der kohärenten Streulänge ist für inkohärente Streuung verantwortlich, d.h. Streuung, die nur eine Eigenschaft eines individuellen Kerns ist.

$$b_{inc} = (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)^{1/2} \quad (4.2)$$

Der Wirkungsquerschnitt ist definiert als

$$\sigma = 4\pi b^2 \quad (4.3)$$

und spaltet ebenso wie die Streulänge in einen kohärenten und inkohärenten Anteil auf:

$$\sigma_s = \sigma_c + \sigma_{inc} \quad (4.4)$$

Hierbei bezeichnet σ_s den Wirkungsquerschnitt für Streuung; der totale Wirkungsquerschnitt ist die Summe aus Streuquerschnitt und Absorptionsquerschnitt.

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_s + \sigma_{\text{abs}} \quad (4.5)$$

Im allgemeinen ist σ_{tot} für Neutronen sehr viel kleiner als eine entsprechende Größe für Röntgenstrahlung [33]. Dies folgt aus der in den meisten Fällen sehr schwachen Wechselwirkung des Neutrons mit der Materie. Einige Ausnahmen stark absorbierender Materialien sind z.B. Isotope der Elemente Li, B, Cd, Gd mit Resonanzen in der Nähe der Energie thermischer Neutronen.

Die Streulänge b bezieht sich auf ein räumlich festes Streuzentrum, das mit dem Neutron wechselwirkt. Das Neutron wird als ebene Welle beschrieben. Für freie Atome, wie etwa in einem Gas, erhält man den freien Streuquerschnitt [34]:

$$\sigma_{\text{frei}} = \sigma_{\text{geb}} (A/(A+1))^2 \quad (4.6)$$

A : Atomgewicht des Streuers

Ob ein Atom als frei oder gebunden anzusehen ist, hängt nicht nur von seiner chemischen Bindung ab, sondern auch von der Wellenlänge des Neutrons. Nur bei sehr leichten Elementen ist der Unterschied zwischen freiem und gebundenem Streuquerschnitt von Bedeutung; im Extremfall des Wasserstoffs ist das Verhältnis 1:4. Für ein gegebenes Streusystem vollzieht sich der Übergang von einem 'freien' zu einem 'gebundenen' Zustand im Energiebereich thermischer Neutronen [52].

Die Abhängigkeit von der Wellenlänge des Wirkungsquerschnitts für Absorption kann oft durch ein '1/v Gesetz' beschrieben werden, wobei v die Geschwindigkeit der Neutronen ist ($1/v \sim \lambda$). Hierbei spielt der Bindungszustand des Atoms keine Rolle [36].

Eine Voraussetzung für die vorliegende Untersuchung ist die Kenntnis der Wirkungsquerschnitte der Bestandteile des untersuchten Systems. Als Standardwerk wird der 'BNL 325' [37] angesehen, doch viele Unterschiede mit anderen Zusammenstellungen der Wirkungsquerschnitte [38,39] wurden deutlich.

Insbesondere konnten keine Daten für die Abhängigkeit von der Wellenlänge in dem hier interessierenden Bereich des Wirkungsquerschnitts für Wasserstoff in Niob gefunden werden. Eine experimentelle Bestimmung der Wirkungsquerschnitte für das System NbH_x war aus diesen Gründen notwendig.

1. Experimentelle Bestimmung des Wirkungsquerschnittes in NbH_x

Die Abschwächung der Intensität eines Neutronenstrahls durch ein Material ist durch dessen effektiven Wirkungsquerschnitt σ_{eff} bestimmt. Dieser wird oft 'removal cross-section' genannt und beinhaltet alle Prozesse (Streuung und Absorption), welche Neutronen aus dem Primärstrahl entfernen. Für das System NbH_x kann dieser Zusammenhang wie folgt ausgedrückt werden:

$$I = I_0 \exp [- N d (\sigma_{\text{eff}}^{\text{Nb}} + c \sigma_{\text{eff}}^{\text{H}})] \quad (4.7)$$

I_0 ist die einfallende Intensität, N die Anzahl der Niobatome pro Volumen, d die Dicke der Probe, c die Konzentration des Wasserstoffs ausgedrückt in H/Nb , σ_{eff} der jeweilige effektive Wirkungsquerschnitt. Für einen flächigen Primärstrahl muß eine Änderung der lokalen Dicke der Probe vom Ort $d(\underline{x})$, sowie eine inhomogene Intensitätsverteilung im Primärstrahl $I_0(\underline{x})$ berücksichtigt werden.

Handelt es sich bei der Probe um einen Polykristall, verursacht die kohärente Streuung an Kristalliten, bei denen die Bragg-Bedingung erfüllt ist, eine Modulation des Wirkungsquerschnitts mit der Wellenlänge der einfallenden Neutronen. Hier ist σ_{eff} gleich dem totalen Wirkungs-

querschnitt, der sich nach Gleichung (4.5) zusammensetzt. Für Einkristalle dagegen, die nicht unter einem Bragg-Winkel zum Primärstrahl stehen, tragen nur Absorption und inkohärente Streuung zum effektiven Wirkungsquerschnitt bei.

Transmissions-Experimente sind vom Prinzip her einfach, eine präzise Messung von σ_{eff} ist aber doch mit großem Aufwand verbunden [38]. Auch können die einzelnen Bestandteile des Wirkungsquerschnittes nur dann getrennt werden, wenn entweder schon über unabhängige Messungen alle Anteile bis auf einen bekannt sind oder vernachlässigt werden können. Die für diese Arbeit erforderliche Genauigkeit ist mit wenig aufwendigen Transmissions-Messungen erreicht worden. Für die Auswertung einer Radiographie wird auch nur die Kenntnis der Größe des gesamten σ_{eff} bei den verwendeten Wellenlängen nötig sein.

2. Versuchsaufbau

Die normalerweise als Diffraktometer verwendeten Instrumente D13a und D13c (je nach Verfügbarkeit) am ILL wurden zur Definition eines monochromatischen, kollimierten Strahls thermischer Neutronen verwendet. Die Auswahl der Wellenlänge geschah durch Bragg-Reflektion an perfekten Germanium Monochromator-Kristallen. Ein schmaler Strahl von 1 mm Durchmesser wurde ausgeblendet und die Transmission durch die Proben gemessen. Der Anteil der im Bereich thermischer Neutronen isotropen inkohärenten Streuung, welcher die Detektorapertur erreicht, ist wegen des großen Abstandes zwischen Probe und Detektor vernachlässigbar klein. Daher konnte der inkohärente Streuquerschnitt voll dem 'removal' Streuquerschnitt zugerechnet werden.

Es wurden 4 Messreihen mit verschiedenartigen Proben zur Klärung unterschiedlicher Fragen durchgeführt, auf die nun im einzelnen eingegangen wird.

3. Unbeladene Niob-Einkristalle

Aus der Bestimmung von I/I_0 für unbeladene Niob-Einkristalle gewinnt man die Summe aus Absorptionsquerschnitt und inkohärentem Wirkungsquerschnitt, solange die Kristalle nicht kohärent unter Bragg-Winkeln streuen. Diese Messungen sollten als Referenz für die späteren Radiographien an beladenen Einkristallen dienen. Der inkohärente Wirkungsquerschnitt für Niob ist vernachlässigbar klein:

$$\sigma_{\text{inc}} [41] = 0.0023(4) \text{ b}$$

$$\sigma_{\text{inc}} [40] = 0.0062(6) \text{ b}$$

$\sigma_{\text{inc}}^{\text{Nb}}$ rührt ausschließlich vom Kernspin her, da keine natürlichen Isotope dieses Elementes existieren. Diese Aussage gilt auch in guter Näherung für Wasserstoff (natürliche Reinheit: 99.985 %).

Die Auftragung von $\ln(I_0/I)$ gegen die Dicke d verschiedener Einkristalle ergibt nach Gleichung (4.7) eine Gerade der Steigung

$$\alpha = N \sigma_{\text{eff}} \quad \text{mit} \quad \sigma_{\text{eff}} = \sigma_{\text{abs}}^{\text{Nb}} + \sigma_{\text{inc}}^{\text{Nb}}.$$

Die Ergebnisse für eine Wellenlänge der Neutronen von $\lambda = 2.4 \text{ \AA}$ sind in Fig. 4.1 dargestellt. Man erhält:

$$\sigma_{\text{eff}} = 2.1 \text{ b} \pm 0.2 \text{ b}$$

Eine Extrapolation des Absorptionsquerschnittes in der Literatur [42] gemäß $1/v$ auf die verwendete Wellenlänge ergibt für den effektiven Wirkungsquerschnitt für unbeladene Niob-Einkristalle

$$\sigma_{\text{eff}} \approx \sigma_{\text{abs}} = 1.8 \text{ b}$$

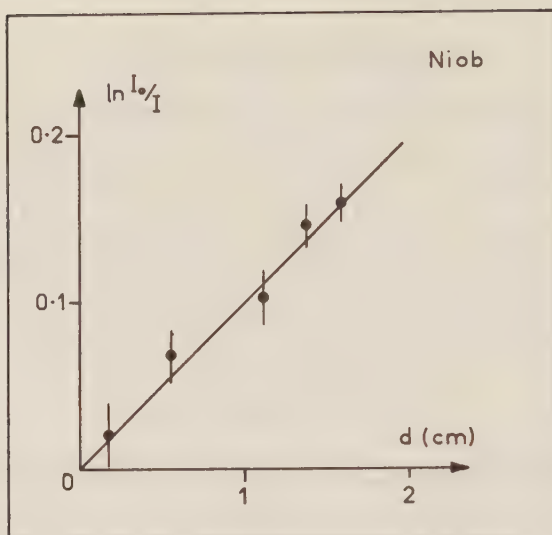


Fig.4.1 $\ln(I_0/I)$ gegen Dicke d für Niob-Einkristalle
Bestimmung des effektiven Wirkungsquerschnittes

4. Polykristallines unbeladenes Niob

Diese Messungen waren nötig, um eine Korrektur der Ergebnisse an beladenem polykristallinen Niob vornehmen zu können. Deshalb wurde auch die Abhängigkeit von der Wellenlänge gemessen. Verwendet wurden Niob-Folien von 1 mm Dicke, an denen für eine wachsende Anzahl die Transmission gemessen wurde. Der effektive Wirkungsquerschnitt, nun mit einem Beitrag der kohärenten Streuung, konnte ebenso wie in Abschnitt 3 bestimmt werden und ist in Fig.4.2 eingezeichnet. Ein für die Praxis bezüglich der Wellenlänge konstanter Wirkungsquerschnitt von

$$\sigma_{\text{eff}}(\text{poly}) = 6.5 \text{ b} \pm 0.5 \text{ b}$$

ergibt sich, in Einklang mit Literaturwerten [37,42].

5. Polykristallines NbH_x

Polykristalline Niob-Folien von 0.1 mm Dicke wurden mit 0.33 H/Nb beladen. Bei Raumtemperatur liegt der Wasserstoff hauptsächlich in der β Phase vor (siehe Phasendiagramm Fig.2.1). Die Wechselwirkung der Neutronen mit den Protonen ist zum weitaus größten Teil spin-inkohärenter Natur. Absorption ist im Verhältnis dazu gering :

$$\sigma_{\text{inc}}^{\text{H}} = 79.9 \text{ b} \quad \sigma_{\text{c}}^{\text{H}} = 2 \text{ b} \quad \sigma_{\text{abs}}^{\text{H}} = 0.33 \text{ b} \quad \text{aus [38,39]}$$

Die Steuquerschnitte beziehen sich auf ein gebundenes Proton.

Für das leichteste Element Wasserstoff ist der Unterschied zwischen gebundenem und freiem Streuquerschnitt der Höchstwert nach Gleichung (4.6).

Der dominierende Effekt bei Radiographie an NbH_x Proben wird durch die inkohärente Streuung des Wasserstoffs verursacht. Daher ist es von großer Wichtigkeit, den genauen Wert für die verwendete Wellenlänge der Neutronen zu kennen, welcher im Bereich zwischen σ_{frei} und σ_{geb} liegen wird. Literaturangaben konnten dazu nicht gefunden werden (außer [43,44], worauf noch eingegangen werden wird). Es zeigte sich, daß durch die Messungen der Abhängigkeit von Wellenlänge und Temperatur des effektiven Wirkungsquerschnitts von Wasserstoff in Niob auch wichtige Informationen über die Diffusion des gelösten Protons gewonnen werden konnten.

Wasserstoff in Niob kann in vielen Aspekten als ein Gittergas betrachtet werden, andererseits auch als lokalisiertes Proton in einem anisotropen, harmonischen Potential. Letzteres wird durch die 'lokalisierten Moden' deutlich, welche durch inelastische Neutronen-Streuung bestimmt wurden [45,46] und wegen fehlender Dispersion den Anregungszuständen eines Einstein-Oszillators zugeordnet werden konnten. Für die fundamentalen Frequenzen fand man in der β -Phase [45]:

$$\hbar\omega_1 = 119 \text{ meV} \qquad \hbar\omega_2 = 164 \text{ meV}$$

Der erste angeregte Zustand des Oszillators ist durch die Anisotropie aufgespalten. $\hbar\omega_1$ entspricht einem einfachen Niveau, während $\hbar\omega_2$ zweifach entartet ist.

Für den effektiven Wirkungsquerschnitt eines idealen 'Protonen-Gases' und eines harmonischen Oszillators als Extremfälle erhält man völlig unterschiedliche Abhängigkeiten von der Wellenlänge und der Temperatur.

5.1 Protonen - Gas

In einem Protonen-Gas ohne Wechselwirkung zwischen den Teilchen, ist die Streuung von Neutronen durch den freien Wirkungsquerschnitt bestimmt. Berücksichtigt man die thermische Bewegung, so ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Energie der einfallenden Neutronen und dem Wirkungsquerschnitt für Streuung [34]:

$$\sigma = \sigma_{\text{frei}} [(1+1/(2x))\phi(x) + 1/\sqrt{\pi x} \cdot \exp(-x)] \quad (4.8)$$

$\phi(x)$ ist das Fehlerintegral

Das Verhältnis $x = E_n/kT$ (E_n ist die Energie des Neutrons) bestimmt die Zunahme von σ bei Neutronen-Energien vergleichbar mit der Temperatur des Gases, ausgehend von dem Wert für ein freies Teilchen. Für $x \rightarrow 0$ erhält man eine Divergenz. Dies rührt von Neutronen her, die Energie gewonnen haben und wodurch selbst bei verschwindendem Fluß Streuung stattfindet [34]. Eine starke Temperaturabhängigkeit wird für dieses Modell erwartet.

5.2 Anisotroper harmonischer Oszillator

Schon 1937 wurde von Bethe [49] der Wirkungsquerschnitt für Neutronen eines anisotropen harmonischen Oszillators berechnet. Dies war eine Erweiterung der Rechnungen von Fermi [50] für ein isotropes Potential mit nur einer fundamentalen Anregungsenergie. Es konnten damit experimentelle Ergebnisse gut erklärt werden für Systeme, bei denen das Proton an ein Molekül großer Masse gebunden ist [51,52]. Für Energien kleiner als die fundamentalen Anregungen des Oszillators erhält man den Wirkungsquerschnitt durch eine Entwicklung [49]. Hierbei sind nur elastische Prozesse berücksichtigt:

$$\sigma = \sigma_{\text{geb}} [1 - 2\varepsilon + 32/15(\varepsilon\varepsilon_1 + 1/4 \varepsilon^2) + O(\varepsilon^3)..] \quad (4.9)$$

$$\varepsilon_i = E_n / \hbar \omega_i \quad (i=1,2) \quad \varepsilon = 1/2 \varepsilon_1 + 2/3 \varepsilon_2$$

In diesem Fall ist eine Temperaturabhängigkeit nur durch eine Änderung des Potentials enthalten.

5.3 Abhängigkeit von der Wellenlänge

In Fig.4.2 sind die Ergebnisse für $\sigma_{\text{eff}}^{\text{H}}$, korrigiert mit dem dort angegebenen Verlauf von $\sigma_{\text{eff}}^{\text{Nb}}$ für polykristalline NbH_x Folien als Funktion der Wellenlänge der einfallenden Neutronen wiedergegeben. Die Grenzlinien stellen den gebundenen und freien Streuquerschnitt von Wasserstoff dar. Der Verlauf des Wirkungsquerschnittes entsprechend den Modellen eines Protonen-Gases und eines harmonischen Oszillators ist ebenfalls eingezeichnet. Die Entwicklung Gl.(4.9) für den anisotopen Oszillator gilt nur für $E_n \gg \hbar\omega$. Deshalb wurde für $\lambda < 2 \text{ \AA}$ der analytische Verlauf nach Fermi [50] für einen isotropen harmonischen Oszillator mit einer gemittelten Frequenz $\hbar\omega_p$ verwendet. Für die Oszillatorfrequenzen wurden die Werte von Richter und Shapiro [45] (siehe V.5) für die β Phase genommen. Damit ist

$$\hbar\omega_p = 1/3 \hbar\omega_1 + 2/3 \hbar\omega_2 = 151 \text{ meV}$$

Innerhalb des Gültigkeitsbereichs beider Theorien ($\lambda > 2 \text{ \AA}$) sind die Unterschiede kleiner als die Fehlergrenzen des Experiments. Die von Sakamoto [44] gemessenen Werte im Bereich von 0.7 bis 1.4 $\text{\AA}$ liegen ebenfalls innerhalb der Fehlergrenzen. Der experimentelle Verlauf stimmt mit den Vorhersagen des Oszillator-Modells überein, das Gas-Modell ist nicht anwendbar.

Diese Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt und es stellt sich daher noch die Frage, ob die gelösten Protonen bei höheren Temperaturen, also in der α und α' doch einen gasartigen Charakter zeigen. Dies könnte erwartet werden, da sich ihre Beweglichkeit in den α, α' Phasen um 3 Größenordnungen erhöht [13]. Bader et al. [43] stellen die Hypothese auf, daß der gebundene Wirkungsquerschnitt für Protonen in $\beta\text{-NbH}_x$ und der freie Wirkungsquerschnitt für die α, α' Phasen anzuwenden ist, womit sie ihre experimentellen Ergebnisse erklären. Schon in der β -Phase muß aber eine Abhängigkeit von der Wellenlänge berücksichtigt werden.

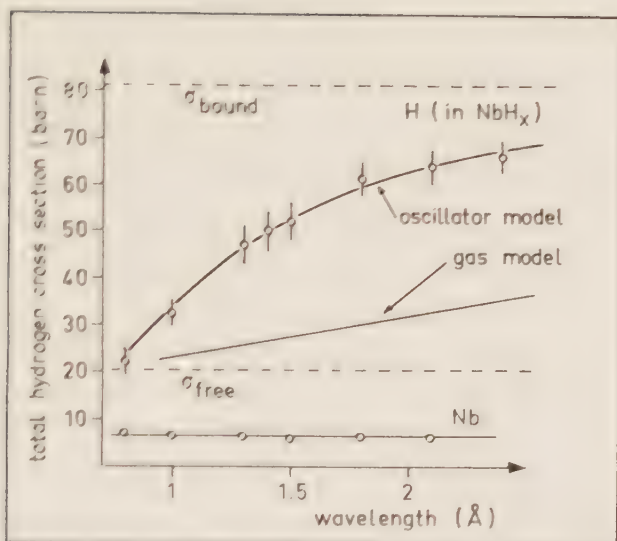


Fig. 4.2 Wirkungsquerschnitt $\sigma^{\text{H}}_{\text{Nb}}(\text{poly})$ und σ^{H} gegen Wellenlänge

5.4 Abhängigkeit von der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit von $\sigma_{\text{eff}}^{\text{H}}$ in NbH_x wurde am PRM in Garching gemessen. Bei diesen Experimenten erfolgte die Selektion der Wellenlänge durch mechanische Chopper. Für drei verschiedene Wellenlängen im Bereich thermischer Neutronen wurde die Transmission gemessen, wobei die Temperatur einer polykristallinen $\text{NbH}_{0,34}$ Scheibe mit 4 mm Dicke in einer Spanne von Raumtemperatur bis 230°C variiert wurde. Dadurch durchläuft man das Phasendiagramm und verschiedene Anteile der Phasen liegen je nach Temperatur vor. Für Raumtemperatur bis zur Tripellinie ist der Großteil der Protonen in der 'festen' β Phase ausgeschieden in Koexistenz mit der α -Phase. Beim Überschreiten der Tripellinie 'löst' sich die β -Phase auf und man erreicht das $\alpha\alpha'$ Zweiphasen Gebiet. Oberhalb der kritischen Temperatur (die

mittlere Konzentration 0.34 H/Nb liegt in der Nähe der kritischen Konzentration 0.31 H/Nb) ist nur noch die reine α -Phase vorhanden.

Die Ergebnisse sind in Fig.4.3 dargestellt, zusammen mit der Tripellinie ($T_t=88^\circ\text{C}$) und der kritischen Temperatur ($T_c=171^\circ\text{C}$).

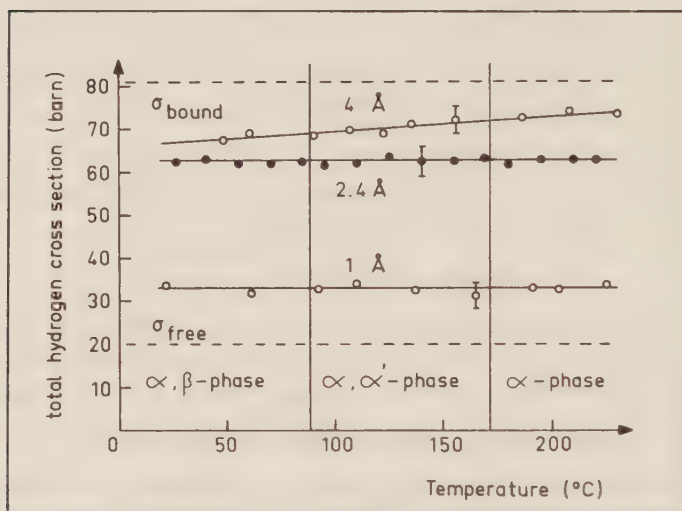


Fig.4.3 Wirkungsquerschnitt von H in Nb als Funktion der Temperatur für drei verschiedene Wellenlängen der Neutronen

Für Wellenlängen von 1 Å und 2.4 Å ist keine Änderung des Wirkungsquerschnittes festzustellen; der Wert stimmt mit den Messungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge (siehe 4.3) innerhalb der Fehlergrenzen überein. Insbesondere ist kein Unterschied an der Tripellinie zu sehen, wo sich die β -Phase mit mehr lokalisierten Protonen auflöst. Für $\lambda = 4$ Å erhält man eine leichte, lineare Zunahme des Wirkungsquerschnittes mit der Temperatur.

5.5 Diskussion

Das Oszillator-Modell konnte die Ergebnisse für die Abhängigkeit von der Wellenlänge in der β -Phase beschreiben. Auch die Abhängigkeit von der Temperatur kann hiermit erklärt werden. Messungen mit inelastischer Neutronen-Streuung ergaben für die Frequenzen der lokalisierten Moden sehr ähnliche Werte für die α und β Phasen [45,48], sowie allgemein nur eine schwache Temperaturabhängigkeit des Potentials. Der Wirkungsquerschnitt nach Gl.(4.9) ändert sich dadurch innerhalb der Genauigkeit der Messungen nicht. Die starke Temperaturabhängigkeit im Gas-Modell steht ebenso wie die Abhängigkeit von der Wellenlänge im Widerspruch mit dem Experiment.

Der Anstieg des Wirkungsquerschnittes mit der Temperatur bei der Wellenlänge von 4 Å kann als eine Zunahme der inelastischen Streuung interpretiert werden, wobei die Neutronen Energie gewinnen. Dies ist für das Oszillator-Modell vernachlässigt worden. Eine Anregung des Oszillators ist hingegen für alle hier betrachteten Wellenlängen nicht möglich. Der Wirkungsquerschnitt für inelastische Streuung wird mit zunehmender Wellenlänge und Temperatur größer [34]. Ein Anstieg bei 4 Å kann damit erklärt werden, auf eine quantitative Analyse wurde wegen des geringen Effektes verzichtet.

Zusammenfassend kann der harmonische Oszillator den effektiven Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff, gelöst in Niob, innerhalb der hier angestrebten Genauigkeit beschreiben. Dies ist zunächst wegen der hohen Beweglichkeit der Defekte verwunderlich. Die Diffusion im Zwischengitter bei den hier betrachteten Temperaturen wird durch thermisch aktivierte Sprünge über die Potentialwälle beschrieben. Eine zufriedenstellende Erklärung der ungewöhnlich schnellen Diffusion ist damit allerdings nicht erreicht worden [53]. Die meiste Zeit sollte das Proton lokalisiert auf einem Zwischengitterplatz vorliegen, wenn man bedenkt, daß die Energie des

angeregten Zustandes einer Temperatur von $T = 1400 \text{ K}$ entspricht. Auch die hier dargestellten experimentellen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Verweilzeit der Protonen auf den Zwischengitterplätzen sehr viel länger sein muß als die Zeit, die sie während eines Diffusionsvorgangs delokalisiert sind. Betrachtet man den diffundierenden Wasserstoff in der Sprungphase näherungsweise als freies Gas, so erhält man aus einem Vergleich der beiden Modelle mit den experimentellen Ergebnissen eine obere Grenze für die Sprungzeit τ_D :

$$\tau_D < 0.2 \tau_L$$

Hierbei ist τ_L die Verweilzeit auf einem Zwischengitterplatz. Dies ist eine experimentelle Bestätigung für die Annahme des Diffusionsmodells nach Chudley - Elliott [54], daß die Sprungzeit gegenüber der Verweilzeit vernachlässigbar ist. Es gibt in der Literatur auch Versuche, eine endliche Sprungzeit τ_D theoretisch zu berücksichtigen [55].

V. Neutronen - Radiographie

1. Die Methode

Bei einer Radiographie wird die räumlich variierende Transmission eines flächig einfallenden Strahls durch ein Objekt zumeist durch einen photographischen Film aufgezeichnet. Der Film hat abgesehen von der Einfachheit der Messmethode die Vorteile einer hohen räumlichen Auflösung sowie einer gleichzeitigen Registrierung des gesamten Strahls. Als Abbild erhält man eine Projektion einer für die Schwächung des Strahls charakteristischen Größe der Materie (des effektiven Wirkungsquerschnitts bei Neutronen) aufsummiert über den im Objekt zurückgelegten Weg.

Die Geschichte der Röntgenstrahlung war von Anfang an mit der Entwicklung der Radiographie verknüpft, hingegen hat die Neutronen-Radiographie erst lange Zeit nach der Entdeckung des Neutrons Anwendung finden können. Dies lag darin begründet, daß der Nachweis der Neutronen durch eine photographische Emulsion nur auf Umwegen zu realisieren ist, andererseits sind leistungsstarke Neutronenquellen erst durch den Bau von Forschungsreaktoren zugänglich geworden. Eine Übersicht der Methode findet man in einem Buch von Berger [56], neuere Arbeiten sind in einem Konferenzbericht zusammengestellt [57].

Die Radiographie mit Neutronen kann in vielen Aspekten als komplementär zur Röntgen-Radiographie betrachtet werden. Die allgemein schwache Wechselwirkung der Neutronen mit Materie hat eine weitaus größere Durchdringungskraft dieser Strahlung zur Folge. Zum anderen variiert der Wirkungsquerschnitt für Neutronen unregelmäßig von einem Isotop zum anderen. Eine selektive Empfindlichkeit auf bestimmte Elemente sowie auf unterschiedliche Isotope ist daher oft möglich, wo Röntgenstrahlung benachbarte Elemente nicht trennen kann. Insbesondere die stark absorbierenden Isotope können leicht nachgewiesen werden, aber auch starke

inkohärente Streuer, wie als Extremfall Wasserstoff. Die meisten Metalle hingegen sind für thermische Neutronen fast durchsichtig.

Das System NbH_x erweist sich als geradezu ideal für Neutronen-Radiographie wenn man an der makroskopischen räumlichen Dichteverteilung des Wasserstoffs interessiert ist. Das Wirtsgitter wird nur als schwacher Schatten auf den Radiographien zu sehen sein, hingegen eine Änderung der lokalen Dichte des Wasserstoffs kann sehr empfindlich nachgewiesen werden. Zudem kann der Kontrast des Systems über den wellenlängenabhängigen effektiven Wirkungsquerschnitt von Wasserstoff in weiten Grenzen durch Selektion einer geeigneten Wellenlänge verändert werden. Dadurch können Materialien sehr unterschiedlicher Größe und Wasserstoffdichte untersucht werden.

2. Prinzipien der Neutronen-Radiographie

Wichtige Voraussetzungen zur Aufnahme einer Radiographie mit Neutronen ist eine homogen ausgeleuchtete Probe sowie ein gut kollimierter Primärstrahl, da eine punktförmige Quelle für thermische Neutronen nicht existiert. Beide Bedingungen sind erfüllt, wenn ein Neutronenleiter zur Verfügung steht. Darin wird das Neutronenspektrum durch Totalreflexion an einer geeignet beschichteten Röhre aus der Nähe des Reaktorkerns abgeleitet. Die Kollimation ist durch den Grenzwinkel der Totalreflexion gegeben, in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Beschichtung des Leiters:

$$\eta = 2\alpha_{\text{tot}} = \lambda(N \cdot b_c / \pi)^{1/2} \quad (5.1)$$

Die Krümmung des Leiters sei vernachlässigt. N ist die Anzahl der Streuer pro Volumen, b_c die mittlere kohärente Streulänge. Für Neutronen mit $\lambda = 2.4 \text{ \AA}$, womit im folgenden gearbeitet wird, ergibt sich [58]:

$$\eta = 0.4^\circ$$

Wegen der Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes und der Variation der spektralen Intensität (= Maxwell-Verteilung) ist es angebracht, mit monochromatischen Neutronen zu arbeiten. Auf diese Weise können nach Eichung des radiographischen Systems Absolutmessungen durchgeführt werden. Um die intrinsische Kollimation des Strahls im Neutronenleiter nicht zu verlieren, müssen zur Monochromatisierung möglichst perfekte Kristalle oder Chopper verwendet werden. Dies führt natürlich zu einer hohen Intensitätseinbuße und kann nur bei genügend großem Neutronenfluß (z.B. am ILL) in Kauf genommen werden. Zur Aufnahme einer Radiographie benötigt man $10^8 - 10^9$ Neutronen/cm².

Die freie Weglänge in einem mit der kritischen Konzentration beladenen Niob Einkristall beträgt

$$d' = 0.8 \text{ cm} \quad (\text{mit } I(d')/I_0 = 1/e \text{ und Gl. (4.7)})$$

Vielfachstreuung ist daher bei einem Probendurchmesser von maximal 1.2 cm vernachlässigbar.

In Abbildung 5.1 ist schematisch die Versuchsanordnung am D13c des ILL gezeigt. Ein Strahl thermischer Neutronen, der auf einer Fläche von $3 \times 5 \text{ cm}^2$ eine homogene Intensitätsverteilung aufwies, wurde mit der Wellenlänge $2.4 \text{ \AA}$ durch einen Germanium-Monochromator aus dem Neutronenleiter ausgeblendet. Die Probe befindet sich in einem Ofen, der für Neutronenstreuung und in-situ Beladung von E. Burkel konstruiert wurde [8]. Im Bereich der Messungen ($150-171^\circ\text{C}$) ist eine Temperaturstabilität von 0.1°C gegeben. Der Temperaturgradient über eine zylinderförmige Probe ($\varnothing = 1 \text{ cm}$, $h = 2 \text{ cm}$) betrug maximal 0.2°C und konnte durch Differenzheizung ausgeglichen werden [8].

Die Transmission durch die Probe wurde in 12 cm Abstand dazu in einer 'Neutronen- Kamera' photographisch aufgezeichnet. Für eine Radiographie bei beladenen Proben betrug die Belichtungszeit 40 Minuten.

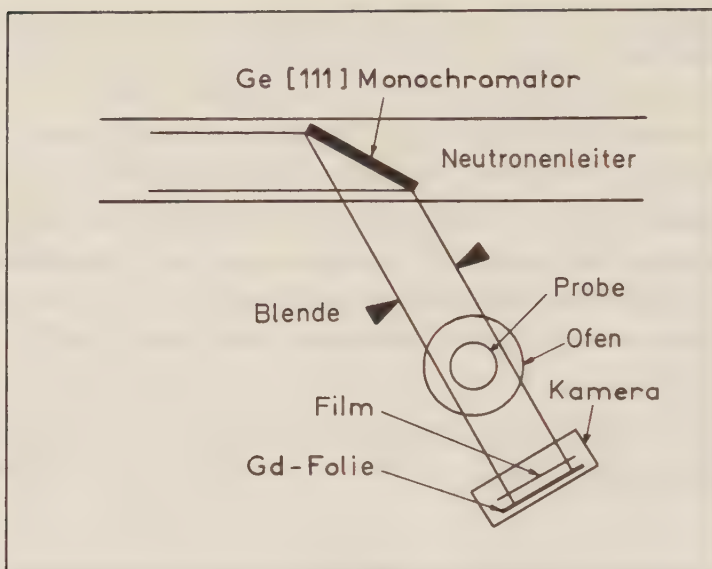


Fig.5.1 Versuchsaufbau für Radiographie am D13c (ILL)

3. Die Neutronen- Kamera

Die Kamera besteht aus einem Aluminiumgehäuse mit rückwärtigem Stahlstempel, welcher einen photographischen Film und eine Gadolinium-Folie gegen das Eintrittsfenster aus Aluminium preßt. Die Folie wirkt als Rückstreu- 'Konverter', welcher die einfallenden Neutronen in Strahlung umwandelt, auf die eine photographische Emulsion empfindlich ist. Die direkte Schwärzung durch Neutronen ist äußerst gering [56].

Gadolinium hat einen ungewöhnlich hohen Wirkungsquerschnitt für thermische Neutronen, was auf eine Resonanz des ^{157}Gd bei einer Energie von 31 meV zurückzuführen ist. Für eine natürliche Isotopenmischung findet man [37]:

$$\sigma_{\text{abs}}^{\text{Gd}} = 48890 \text{ b} \quad \text{bei} \quad \lambda = 1.8 \text{ \AA}$$

Schon eine 0.025 mm dicke Gd-Folie genügt, um 99.8 % der Strahlung zu absorbieren. Diese Folien sind zu einer Art 'Standard'-Konverter in der Neutronen-Radiographie geworden [57], da sie eine gute Auflösung gewährleisten und eine günstige Umwandlungscharakteristik besitzen. Der größte Anteil der entstehenden Sekundärstrahlung sind Konversionselektronen [60]. Durch ihre geringe Reichweite in der Emulsion entsteht ein scharfes Bild, sofern ein guter Kontakt zwischen Konverter und Film gegeben ist.

Die Art des Film-Materials wird von einem Kompromiss zwischen Empfindlichkeit (Schnelligkeit) und Auflösung (Körnigkeit) bestimmt. Hier wurde hauptsächlich mit 'Zahnarzt-Filmen' ('Kodak-Periapical') gearbeitet, welche eine ausreichende räumliche Auflösung in vernünftigen Zeiten gewährleisten.

Die Filme wurden nach üblicher Methode entwickelt und durch ein automatisiertes Mikrodensitometer (Service Microdensitometrie du C.N.R.S., Université Paris-Sud, Orsay) konnte die Schwärzung digitalisiert und über den ILL-Computer weiterverarbeitet werden. Das größte Problem dabei war der hohe Datenfluß, denn eine Radiographie (3cm x 2cm) lieferte 60000 Datenpunkte. Die Auswertung beinhaltet eine Korrektur auf konstante einfallende Intensität I_0 , eine Formatisierung und die Darstellung über verschiedene Zeichen-Programme.

Die Auflösung der hier verwendeten Kombination von Film und Konverter kann durch die Abbildung einer scharfen Kante auf einer Radiographie bestimmt werden (Cd in 12cm Abstand zum Film). Fig.5.2 zeigt den Verlauf der Schwärzung mit einer Schrittweite des Densitometers von 0.1 mm. Die Auflösung ergibt sich zu

$$a \approx 0.2 \text{ mm}$$

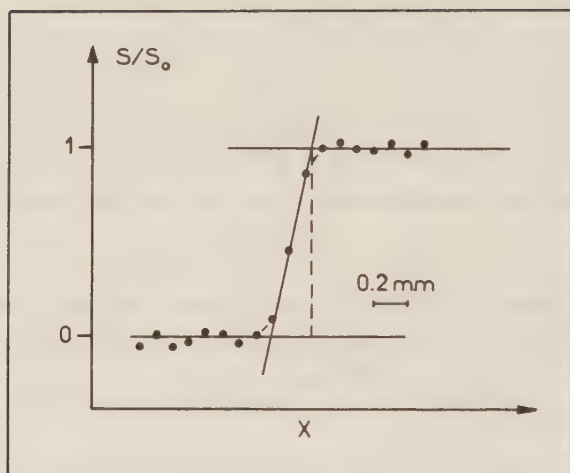


Fig.5.2 Abbildung einer scharfen Kante
Bestimmung der Auflösung

Die in der Praxis bestmögliche Auflösung wird mit feinkörnigen Filmen und einer isotonen reinen ^{157}Gd - Folie als Konverter erreicht ($\sigma = 254000 \text{ b}$, damit ist die Eindringtiefe der Neutronen noch geringer als bei natürlichem Gd).

4. Konzentrationsbestimmung

Durch die Verwendung von monochromatischen Neutronen kann die relative Schwärzung S/S_0 in die Transmission I/I_0 und somit in absoluten Einheiten auf effektive Wirkungsquerschnitte nach Gl.(4.7) umgerechnet werden. In diesem Fall kann durch die nach Kap.IV bekannten effektiven Wirkungsquerschnitte des Systems NbH_x die lokale Konzentration $c(x)$ des Wasserstoffs bestimmt werden. Dazu fehlt allerdings noch der Zusammenhang zwischen der Schwärzung des Films und der Intensität des Neutronenstrahls.

Ein geeignetes Normierungsobjekt stellt ein Material mit variabler Transmission und wenig Streuung dar. Die Radiographie einer Silbertreppe [65] mit bekanntem Wirkungsquerschnitt [65], zusammen mit einer Radiographie des Primärstrahls liefern Werte der relativen Schwärzung S/S_0 . Mit der Dicke d der einzelnen Stufen ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\ln(I_0/I) = N_{Ag} \cdot d \cdot \sigma_{eff}^{Ag} \quad (5.2)$$

Trägt man $\ln(S_0/S)$ gegen die Dicke der Stufen auf, so erhält man in einem weiten Bereich eine Gerade.

Nach Ersetzen der Dicke in Gl.5.2 durch die ermittelte Steigung kann die relative Schwärzung in eine relative Intensität umgerechnet werden und somit nach Gl.(4.7) für das System NbH_x über die bekannten effektiven Wirkungsquerschnitte die Wasserstoffkonzentration c in H/Nb bestimmt werden.

Als Beispiel soll hier die Konzentration einer homogen beladenen zylinderförmigen Probe aus den Radiographien ermittelt werden. Der zurückgelegte Weg d des Neutronenstrahls durch die Probe ist in Abhängigkeit vom Abstand x zur Zylinderachse bei einem Querschnitt senkrecht dazu:

$$d(x) = 2(R^2 - x^2)^{1/2} \quad (5.3)$$

Es würde ein einziger Wert für $\ln(S_0/S)$ bei einem bestimmten d genügen, doch können Fehlerquellen, wie die Körnigkeit der Filmemulsion und die ungenaue Lage der Zylinderachse dadurch eliminiert werden, daß für einen Schnitt durch den Zylinder die Konzentration durch eine Anpassung des theoretischen Verlaufs nach Gl.(4.7) mit variablem d nach Gl.(5.3) bestimmt wird. Aus Fig.5.3 ist der beste Fit für einen Radius von 0.67 cm mit $c = 0.295 H/Nb$ gegeben. Eine Abschätzung des Fehlers erfolgt durch diejenige Konzentration, welche eine deutlich schlechtere Anpassung ergibt. Damit ist:

$$c = 0.295 \pm 0.005 H/Nb$$

Nach einer Heißextraktion des Wasserstoffs ergab sich aus dem Gewichtsverlust eine Konzentration von

$$c = 0.289 \pm 0.004 \text{ H/Nb}$$

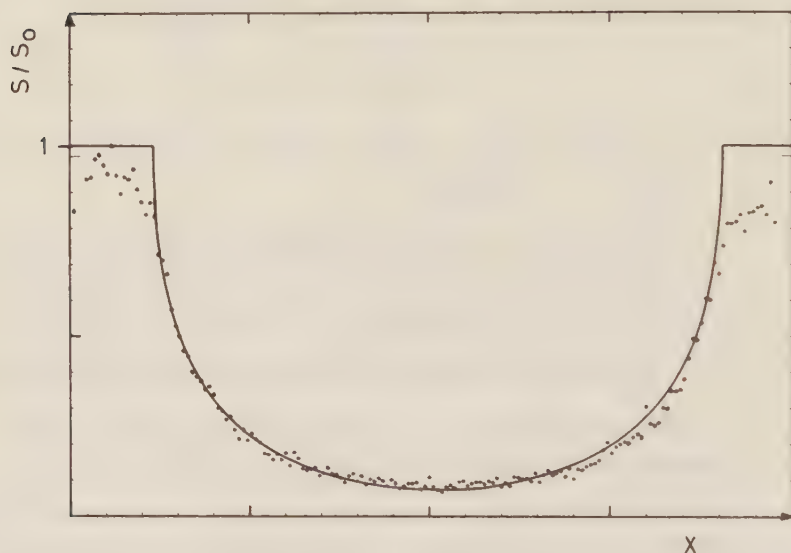


Fig.5.3 Konzentrationsbestimmung in einem homogen beladenen Zylinder
relative Filmschwärzung für einen Schnitt senkrecht zur z-Achse
durchgezogene Linie: siehe Text

Für eine Probe mit inhomogener Wasserstoffverteilung muß die lokale Konzentration für veränderliche $d(x)$ jeweils unabhängig bestimmt werden, wobei über einen Bereich von $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ (die Auflösung) gemittelt wurde, um die Körnigkeit zu berücksichtigen. Hierbei beträgt der Fehler aus der Streuung der Daten 5 %.

5. Probandefinition

Die Proben für die Radiographien waren zylinderförmige Niob-Einkristalle von ca. 13 mm Durchmesser, orientiert mit der [110]-Richtung entlang der Zylinderachse. Sie wurden funkenerosiv auf verschiedenen Längen zugeschnitten und die Deckflächen planparallel geschliffen. Einige waren zusätzlich durch Funkenerosion auf exakte Zylinderform gebracht, andere wurden bezüglich der Mantelfläche so belassen, wie sie aus der Schmelze kamen. Mehrere Proben waren UHV entgast; vor dem Beladen mit Wasserstoff wurden alle Proben in einer $\text{HF:HNO}_3 = 1:1$ Lösung kurz angeätzt.

Somit konnten die Auswirkungen der Probenbehandlung (Schleifen, Funkenerosion, UHV-Entgasung) auf die Beladung und den kohärenten Zustand untersucht werden. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird darauf eingegangen.

Ein Maß für die Perfektion des Gitters im Ausgangszustand gibt die Mosaikverkipfung. Diese wurde mit der Aufnahme von Rocking-Kurven am γ -Diffraktometer und am D13c Neutronen-Diffraktometer (beide am ILL) für alle Proben bestimmt. Eine schmale und homogene Mosaikverteilung ist eine Voraussetzung für ein größtenteils zusammenhängendes Gitter. Große, gegeneinander verkippte Kristallite geben bei entsprechender Auflösung getrennte Reflexe, eine Verteilung kleiner, leicht verkippter Mosaikblöcke führt zu einer Zunahme der Halbwertsbreite der Rockingkurve. Der Vorteil von γ -Strahlen liegt in der extinktionsfreien Bestimmung der Mosaikverteilung. Bei den Messungen mit Neutronen wurde nahe der dispersionslosen (1,-1) Konfiguration des Diffraktometers gearbeitet.

Es ist bisher nicht möglich, größere perfekte Niob-Einkristalle zu züchten. Das Ausmaß der Gitterstörungen ist noch überwiegend dem Zufall überlassen. Zur Untersuchung der Vorgänge in einem kohärenten Kristall ist es natürlich wünschenswert, ein möglichst perfektes Gitter als Ausgangszustand zu nehmen. Daher wurden 7 Einkristall-Blöcke ($\emptyset = 1.2$ cm, $l = 13$ cm)

Fig. 5.4 zeigt die Druckkurven und deren Ableitung nach der Messung der an Neutronen durchdrungenen gelben Kieselkugeln für $\lambda = 10$ cm.

Es konnte bei $\lambda = 10$ cm. wegen stark gestreuter Neutronen nur eine Aufzeichnung eines einzigen, im guten Kristall über dem gestreuten Volumen möglich. Es zeigt eine schwach ausgeprägte Kristallstruktur. Die Ableitung der Kurve ist in der Abbildung für die Kurve der Ableitung nach der Ableitung $\lambda = 10$ cm. dargestellt.

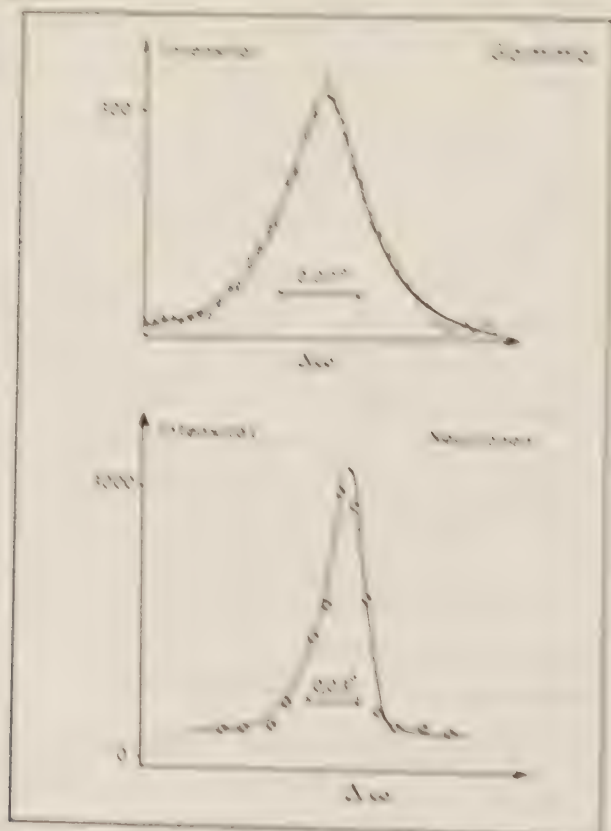


Fig. 5.4 Gamma- und Neutronen-Rockingkurven für den guten Kristall

Im Gegensatz dazu sind in Fig.5.5 entsprechende Beispiele für den Rest der Kristalle gezeigt. Im Laufe der vielen Versuche, ein kohärentes Gitter über einen gewissen Temperaturbereich in einem Probenvolumen von $1-2 \text{ cm}^3$ aufrechtzuerhalten, stellte sich heraus, daß in der Tat ein Ausgangszustand, wie in Fig.5.4 gezeigt, eine unumgängliche Bedingung (und leider nur seltene Ausnahme) ist.

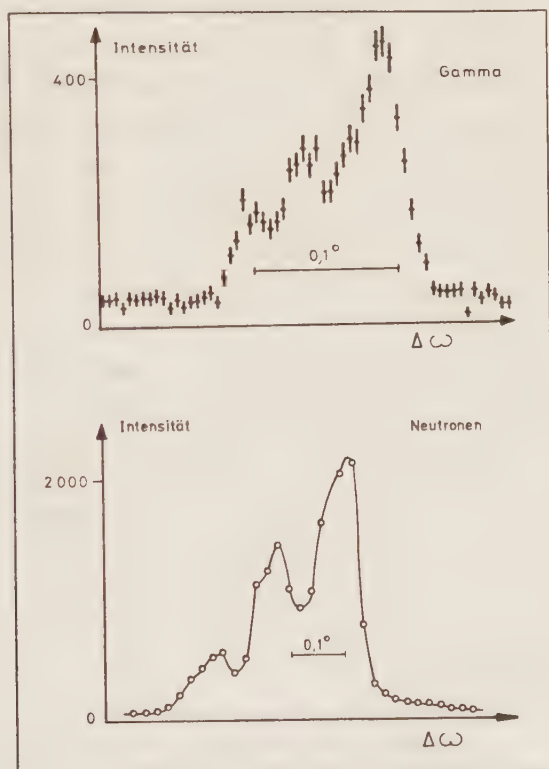


Fig.5.5 Gamma- und Neutronen-Rockingkurven für 'typische' Kristalle

6. Beladung

Alle Proben wurden in-situ am Meßplatz in dem in [8] beschriebenen Ofen aus der Gasphase beladen. Eine Oxidschicht auf der Oberfläche verhindert bei Temperaturen unterhalb 600°C das Eindringen des Wasserstoffs in die Proben, bei dieser Temperatur wird die Schicht durchlässig. Angestrebt wurde eine Konzentration des Wasserstoffs in der Nähe der kritischen Konzentration ($c_c = 0.31 \text{ H/Nb}$). Über den Gleichgewichtsdruck konnte grob die gewünschte Konzentration eingestellt werden; zur Kontrolle lieferte gleichzeitig die Abnahme der Transmission eines monochromatischen Neutronenstrahls die aktuelle Konzentration. Durch das nur ungenau bekannte durchstrahlte Volumen der Probe und die starke inkohärente Streuung des Wasserstoffgases im Ofen war dies nur ein Anhaltspunkt, die genaue Bestimmung der erzielten Konzentration konnte erst nachher über den Gewichtsvergleich von beladener und unbeladener Probe sowie über die Auswertung der Radiographien vorgenommen werden. Nach einer Abkühlung unter 450°C dringt kein Wasserstoff mehr in die Probe ein und eine Oxidschicht versiegelt den Kristall, so daß eine konstante mittlere Dichte während der Messungen gegeben war.

Aus den Radiographien, die bei der Beladung aufgenommen wurden, konnte für die verschiedenen Proben erstmals der Vorgang der Lösung von Wasserstoff im Volumen eines Niob-Einkristalls und die räumliche Verteilung nach der Beladung genauer untersucht werden. Es zeigte sich eine Vielfalt von Verhaltensweisen.

Die erwünschte homogene Wasserstoffverteilung konnte keineswegs bei allen Proben erreicht werden. Bisher war davon ausgegangen worden, daß es zu diesem Ziel genüge, die Probe längere Zeit bei hohen Temperaturen ($T > 200^{\circ}\text{C}$) zu halten. Eine gleichmäßige Dichte sollte sich wegen der hohen Beweglichkeit des Wasserstoffs in kurzer Zeit einstellen. Über den Vorgang selbst der Beladung, also das Durchdringen der Oxidschicht, ist wenig bekannt.

Die Erfahrungen aus der Beladung von 5 unterschiedlich behandelten Proben lassen folgende Feststellungen zu:

- Ein homogener Endzustand im gesamten Volumen der Probe ist nur nach einer von Anfang an gleichmäßigen Beladung möglich. Dafür muß der Wasserstoff durch die gesamte Oberfläche eindringen können. Eine Erhöhung der Beladungstemperatur über 600°C hat darauf wenig Einfluß. In diesem Fall ist nach vorgegebenem Druck ein Gleichgewichtszustand innerhalb kurzer Zeit erreicht (1 Stunde zwischen jeder Radiographie).
- Dringt der Wasserstoff lokal unterschiedlich durch die Oberfläche in die Probe ein, etwa durch einzelne Risse in der Oxidschicht, so war in allen untersuchten Fällen eine nachträgliche Homogenisierung auch bei hohen Temperaturen (700°C) nicht mehr möglich.

Beispiele für diese beiden Fälle sind in den Radiographien in Fig.5.6 und Fig.5.7a,b gezeigt. In Fig.5.6 ist die Konzentrationsverteilung während des Beladungsvorgangs bei $T=570^{\circ}\text{C}$ entlang der Zylinderachse dargestellt (siehe Kap.VI). Eine kontinuierliche Zunahme (1→4) der Konzentration und eine homogene Verteilung im gesamten Volumen ist deutlich. Zwischen jeder Radiographie lag ein Zeitintervall von 2 Stunden (wobei 40 min belichtet wurde).

In Fig.5.7 ist die Projektion des gesamten Probenvolumens für andere Kristalle dargestellt. Hier werden Bereiche konstanter Transmission durch verschiedene Graustufen gegeneinander abgegrenzt. Der maximale Unterschied in der Konzentration beträgt ca. 0.15 H/Nb . Bei diesen Kristallen erstreckte sich die Beladung über mehrere Tage und es stellte sich ein inhomogener Endzustand der Wasserstoffverteilung ein. Auch nach 48 Stunden bei 700°C war nur eine leichte Abschwächung der Konzentrationsunterschiede festzustellen.

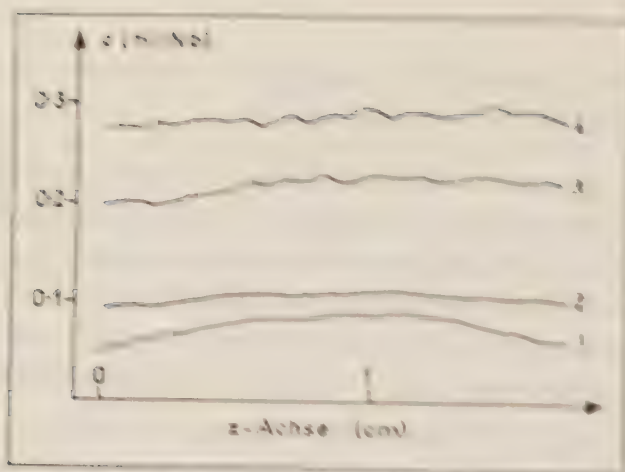


Fig. 5.6 Homogener Belastungsversuch (siehe Text)
Konzentrationsverteilung entlang der z-Achse eines Zylinders

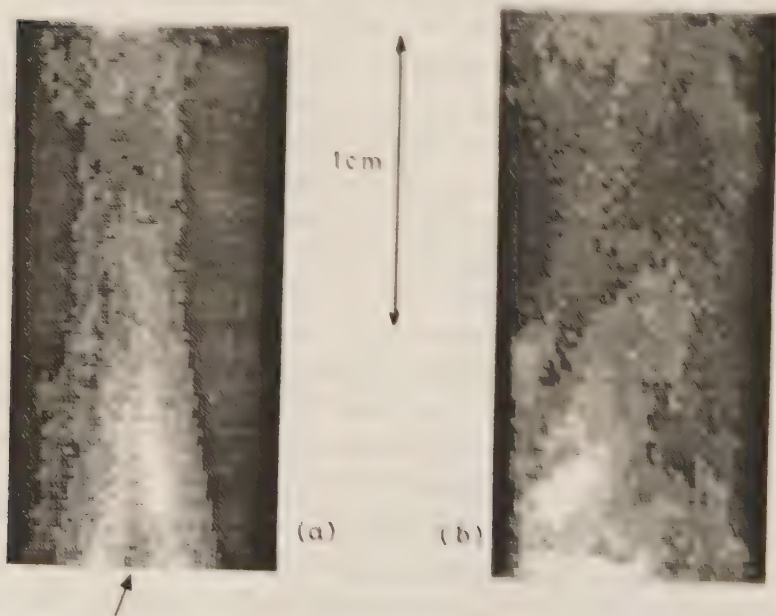


Fig. 5.7 Radiographien zylindrischer Proben mit inhomogener Wasserverteilung
Helle Grauwerte: Höhere Konzentration $T = 250^{\circ}\text{C}$

Die Ursache dieser von Probe zu Probe unterschiedlichen Beladung kann nur an der mikroskopischen Struktur der Kristalle liegen. Die UHV Entgasung hat auf das Verhalten bei Beladung wenig Einfluß, da sowohl homogene wie inhomogene Beladung an entgasten Proben beobachtet wurde. Andererseits konnten Kristalle, die nur durch Funkenerosion auf die gewünschte Länge zugeschnitten waren und sonst, außer einer Ätzung, keine Behandlung erfahren hatten, homogen beladen werden.

Eine starke lokale Störung des Kristalls, wie das Bohren eines Loches mit Funkenerosion hat oft, wenn auch nicht immer, eine von diesem Bereich ausgehende Inhomogenität der Dichte zur Folge. Dies ist in Fig.5.7a am unteren Ende der Probe zu sehen (Pfeil) von wo aus sich Dichtegradienten ins Volumen erstrecken.

Die Beschaffenheit der Oberfläche sowie der Zustand des Gitters (Korngrenzen, hohe Versetzungsdichte) haben somit entscheidenden Einfluß auf die Beladung eines größeren Volumens mit Wasserstoff. Starke Störungen des Gitters können die makroskopische Diffusion des Wasserstoffs verhindern. Es kann im allgemeinen Fall keineswegs von einer homogenen Dichte bei dieser Art der Beladung ausgegangen werden, auch wenn die Probe längere Zeit bei hohen Temperaturen gehalten wird. Eine Überprüfung des Ausgangszustandes ist daher für das gesamte Volumen jeder Probe notwendig, da ihr Verhalten bei der Beladung kaum vorhergesagt werden kann. Mit der Methode der Radiographie kann eine grob inhomogene Beladung (bei Experimenten mit Neutronen) schnell festgestellt werden.

VI. Ergebnisse der radiographischen Messungen

Diejenigen Proben, die homogen beladen werden konnten, wurden nach Erreichung der gewünschten Konzentration bis auf 175°C abgekühlt. Das Wasserstoffgas im Ofen wurde durch 0.1 bar Deuterium als Austauschgas für eine bessere Temperaturstabilität ersetzt. Ausgehend von dieser Temperatur wurden die Proben in Schritten von 0.4° bis zur Phasengrenze abgekühlt, wobei bei jedem Schritt eine Radiographie aufgenommen wurde. Ab der Phasengrenze wurden die Temperaturintervalle auf 0.3° reduziert und pro Temperatur 4 Radiographien aufgenommen, jeweils nach einer Drehung der Probe um einen Winkel von 45° um die Zylinderachse. Diese Projektionen unter verschiedenen Winkeln sollten über die räumliche Verteilung der Wasserstoffdichte genaueren Aufschluß geben.

Insgesamt wurden drei zylinderförmige Proben mit größerer Höhe als Durchmesser (langgestreckte Geometrie) untersucht. Die Ergebnisse für eine scheibenförmige Probe (Höhe < Durchmesser) sind in Kapitel VI.4 zusammengestellt.

1. Langgestreckte Geometrie 'Zylinder'

Probe 1: Zylinder $\varnothing = 10$ mm, h = 20 mm

Diese Probe war funkenerosiv auf eine exakte Zylinderform gebracht worden und zusätzlich mit einem Loch ($\varnothing = 1$ mm, Tiefe = 3 mm) am unteren Ende zum Anbringen eines Thermoelementes versehen. Sie war nicht UHV-entgast und konnte trotz der Behandlung durch Funkenerosion innerhalb der Auflösung der Radiographien völlig homogen beladen werden (siehe Abb.5.6). Die mittlere Konzentration betrug 0.33 ± 0.01 H/Nb. Bis zu einer Temperatur von 166.7°C, also ca. 3° unterhalb der inkohärenten Phasengrenze blieb die Wasserstoffverteilung homogen. Ab dieser Temperatur bildete sich langsam ein

netzartiges Ausscheidungsmuster, welches dann ab $T=159.5^{\circ}\text{C}$ unverändert blieb. Auf diese Ergebnisse wird in Abschnitt 3.4 im Rahmen der tomographischen Rekonstruktion näher eingegangen. Einen qualitativen Eindruck soll Fig.5.8 vermitteln (entspricht Fig.5.7 in der Darstellungsweise). Hier wurden abwechselnd helle und dunkle Grauwerte zur Abgrenzung von Gebieten innerhalb eines Intervalls der Schwärzungsverte verwendet.

Für die Untersuchung des kohärenten Phasenübergangs war diese Probe allerdings unbrauchbar geworden, da durch die hohen Dichtegradienten sicherlich kein kohärentes Gitter mehr gewährleistet war. Die Ausscheidung war bei Erhöhung der Temperatur auf 170°C nicht mehr reversibel, erst bei 230°C erhielt man wieder eine homogene Dichte, nachdem die Probe 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten worden war. Bei abermaligem Abkühlen reproduzierte sich die räumliche Verteilung wieder, ab einer etwas höheren Temperatur als beim ersten Erscheinen.

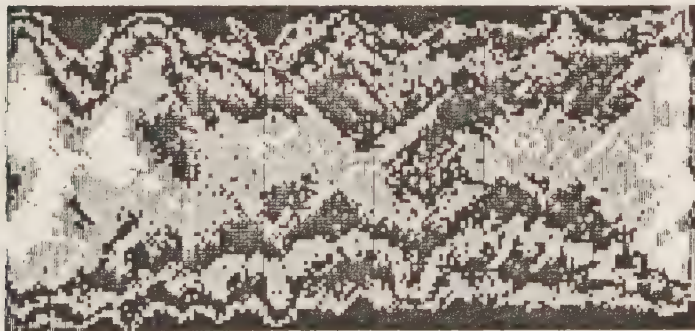


Fig.5.8 Radiographie eines inkohärenten Kristalls in der α, α' Phase

Bereiche konstanter Transmission

$T=164^{\circ}\text{C}$

Diese großflächige Ausscheidung kann durch eine kohärente Fluktuation ausgelöst worden sein. Durch die Kopplung der makroskopischen Moden untereinander werden auch Spannungen beim Überschreiten der Phasengrenze auftreten. Diese Probe ist innerhalb der Belichtungszeit in den inkohärenten Zustand übergegangen, ohne daß ein Bereich mit kohärenter inhomogener Ausscheidung beobachtet werden konnte. Die netzartige Struktur spiegelt das Abgleiten von ganzen Gitterebenen wieder, an denen sich lokal eine hohe Wasserstoffdichte eingestellt hatte.

Probe 2: Zylinder $\varnothing = 13 \text{ mm}$ $h = 14 \text{ mm}$

Die mittlere Wasserstoffdichte nach homogener Beladung betrug hier nur $0.25 \pm 0.01 \text{ H/Nb}$, da die Probe sehr langsam Wasserstoff aufnahm und aus Zeitgründen mit der Messung begonnen werden mußte. Diese Probe hatte eine unbehandelte Mantelfläche. Im Verlauf der Messungen konnte sogar beim Überschreiten der Tripellinie keine großflächige Änderung der Dichteverteilung festgestellt werden (zum Schluß wurde dann in größeren Schritten abgekühlt). Nach dem Ausbau der Probe aus dem Ofen waren keine makroskopischen Risse festzustellen, wie es sonst bei beladenen Proben bei Raumtemperatur durch die Spannungen in der β Phase der Fall ist. Somit hat sich hier der Phasenübergang auf mikroskopischer Ebene abgespielt, d.h. das Gitter konnte die Spannungen durch eine hohe Versetzungsdichte sofort abbauen und die verschiedenen Phasen müssen sich auf kleine Kristallite verteilt haben, deren Größe unterhalb der Auflösung von 0.2 mm der Radiographien lag. Daran ist auch sicherlich die starke Abweichung der mittleren Dichte dieser Probe von der kritischen Dichte verantwortlich, wodurch sofort hohe Kohärenzspannungen aufgetreten sind. Bei dieser Konzentration liegt möglicherweise schon ein Phasenübergang erster Ordnung vor (für Kugel: $c_{tr} = 0.261 \text{ H/Nb}$ mit $c_c = 0.31$ und nach Fig.3.6) und eine inhomogene Dichteverteilung müßte sich diskontinuierlich einstellen. Zum anderen zeigte

diese Probe eine breite, allerdings homogene Mosaikverteilung (mit Neutronen: $\Delta = 0.1^\circ$), was auf eine Verteilung sehr kleiner Mosaikblöcke schließen läßt. Eine hohe Versetzungsdichte und Korngrenzendichte war also gegeben, um Spannungen abzubauen und sofort einen inkohärenten Phasenübergang mit mikroskopischer Verteilung der Phasen einzuleiten.

Probe 3: Zylinder $\varnothing = 12.5 \text{ mm}$ $h = 25 \text{ mm}$

An dieser Probe konnte ein kohärenter Zustand unterhalb der inkohärenten Phasengrenze mit einer langsam über den gesamten Kristall variierenden inhomogenen Dichteverteilung beobachtet werden. Rockingkurven für diese Probe sind in Fig.5.4 dargestellt und zeugen von einem für Niob- Kristalle ungewöhnlichen Grad der Gitterperfektion über ein größeres Volumen. Der Kristall wurde in der Länge mit Funkenerosion zugeschnitten und geätzt, sonst aber unbehandelt belassen. Die homogene Beladung führte auf eine mittlere Konzentration von $0.295 \pm 0.005 \text{ H/Nb}$ (siehe Kap V.4). Im nächsten Abschnitt werden die Ergebnisse für diese Probe dargestellt.

1.1 Ergebnisse für den 'Zylinder'

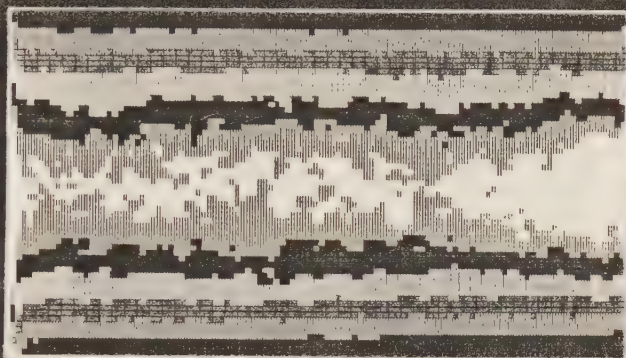
Die erste Radiographie, welche eine deutliche Inhomogenität der Dichte zeigte, wurde bei einer Temperatur von 167.3°C aufgenommen. Mit abnehmender Temperatur verstärkte sich die Fluktuation, behielt aber ihre großflächige räumliche Verteilung bei.

Eine Gegenüberstellung des homogenen Zustands bei $T=171.0^\circ\text{C}$ und der Fluktuation - die erste direkte Evidenz makroskopischer Moden - bei $T=166.2^\circ\text{C}$ ist in Fig.5.9a,b vorgenommen. Zur Festlegung der Abbildungsgeometrie sei y die Richtung des Neutronenstrahls, z die Richtung der Zylinderachse und x senkrecht auf beiden. Dargestellt in Fig.5.9 ist die lokal unterschiedliche

Schwärzung $S(x)/S_0(x)$ über die Projektion des Zylinders (willkürliche Einheiten), wobei Gebiete innerhalb eines Intervalls der Schwärzungswerte durch eine Grauskala gegeneinander abgegrenzt sind. Für jeden Bildpunkt wurde über 2×2 Schwärzungswerte der Densitometrie gemittelt. Die Schwärzung ist nach Gl.(4.7) und der Normierung in Abschnitt 5 mit einer Projektion der der Wasserstoffkonzentration entlang einer Linie in Richtung y durch die Probe verknüpft.

In Fig.5.9a mit einer homogenen Dichte spiegelt sich die zylindrische Geometrie der Probe wieder. Man erhält ein Profil entlang x wie in Fig.5.3. Bei einer inhomogenen Dichteverteilung (Fig.5.9b) muß man sich die Projektion als mit $d(x)$ gewichtete Überlagerung der räumlichen Wasserstoffverteilung vorstellen. Entlang Linien parallel zur Zylinderachse ist die Dicke der Probe konstant und die langsam veränderliche Wasserstoffdichte über das gesamte Probenvolumen wird deutlich.

a



z

b

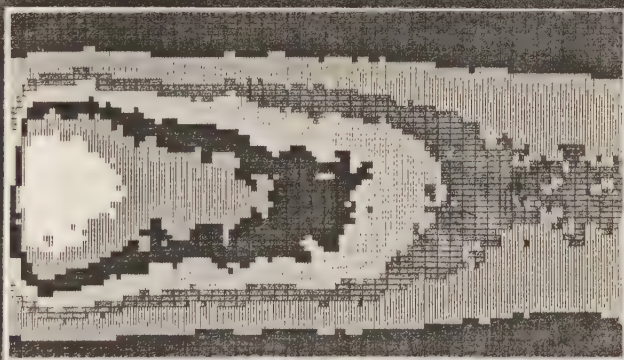


Fig.5.9 Radiographien des 'Zylinders' in der homogenen (a)

und inhomogenen kohärenten Phase (b)

Bereiche konstanter Filmschwärzung (willkürliche Einheiten)

Probendimensionen: $\varnothing = 12.5 \text{ mm}$ $h = 25 \text{ mm}$

Eine Änderung des Blickwinkels vervollständigt das Bild. In Fig.5.10 sind für eine konstante Temperatur von $T=166.5^{\circ}\text{C}$ die 4 Projektionen nach einer jeweiligen Drehung der Probe um 45° um die z-Achse dargestellt. Es zeigt sich eine im wesentlichen um die z-Achse rotations-symmetrische Dichte. Dies ist eine experimentelle Rechtfertigung der ausschließlichen Betrachtung axial-symmetrischer makroskopischer Moden in der Theorie. Für die Kugel bedeutete dies, daß nur sphärische Harmonische $Y_{l,m=0}$ für die Beschreibung verwendet wurden [2].

Die Abweichungen von der exakten Rotations-Symmetrie im Experiment sind eher auf Imperfektionen des Kristalls zurückzuführen als auf Anteile unsymmetrischer Moden. Hieran kann auch ein Eindruck gewonnen werden, wie stark der Einfluß thermodynamischer Kräfte im Gegensatz zu den Heterogenitäten des Gitters ist. Diese Aussage kann natürlich nur für diese spezielle Probe und nicht allgemein gelten, wie schon das unterschiedliche Verhalten der Proben 1 und 2 zeigt. In einem kohärenten Kristall jedoch ist der Einfluß der Oberfläche, der Anlaß zu den makroskopischen Moden gibt, ausschlaggebend.

Die rotations-symmetrische Dichteverteilung ist allgemein im gesamten untersuchten Temperaturintervall mehr oder weniger gegeben, aus Platzgründen soll hier Fig.5.10 als Beispiel dienen.

Die Entwicklung dieser Fluktuation mit abnehmender Temperatur zeigt Fig.5.11a-e. Hier wurden mehrere 'Höhenlinien', d.h. Linien konstanter Schwärzung über der Fläche des Zylinders eingezeichnet. Oberhalb $T=168.0^{\circ}\text{C}$ lag eine homogene Dichteverteilung vor, Unterhalb $T=165.2^{\circ}\text{C}$ ist das Gitter inkohärent geworden (siehe Kap.VI.2). Auf einen kohärenten Zustand kann bei der makroskopischen Untersuchungsmethode der Radiographie nur indirekt über das dynamische Verhalten und die langsam veränderliche Form der Fluktuation geschlossen werden.

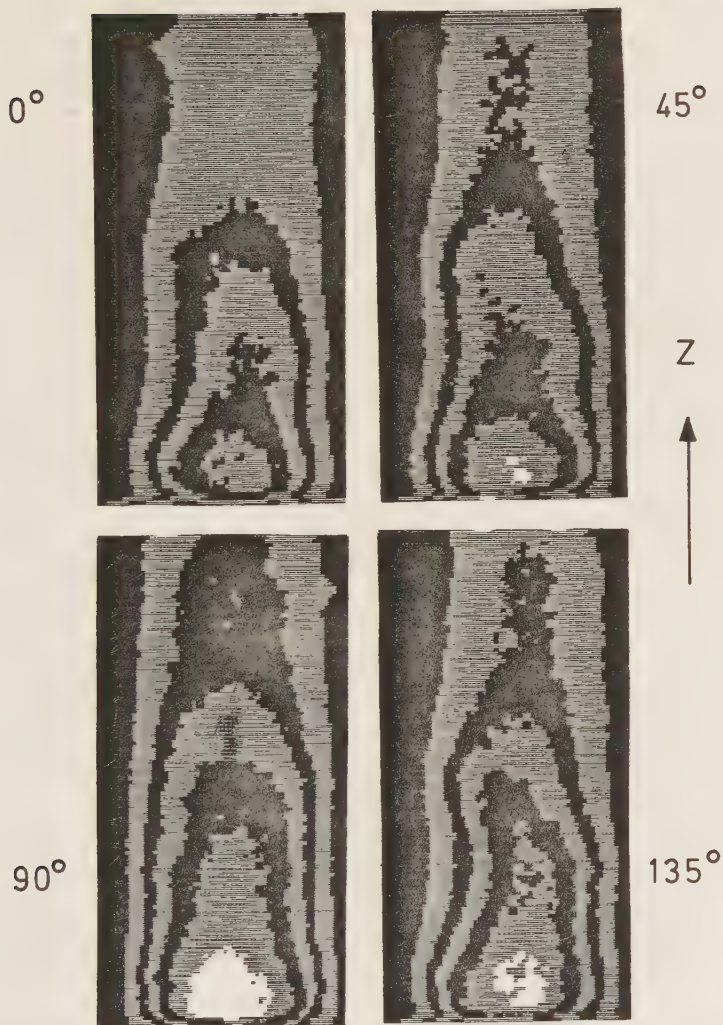


Fig.5.10 Radiographien eines Zylinder mit inhomogener Wasserstoffverteilung

Projektionen unter 4 Winkeln bei Drehung um die z-Achse

$T = 166.5^{\circ}\text{C}$

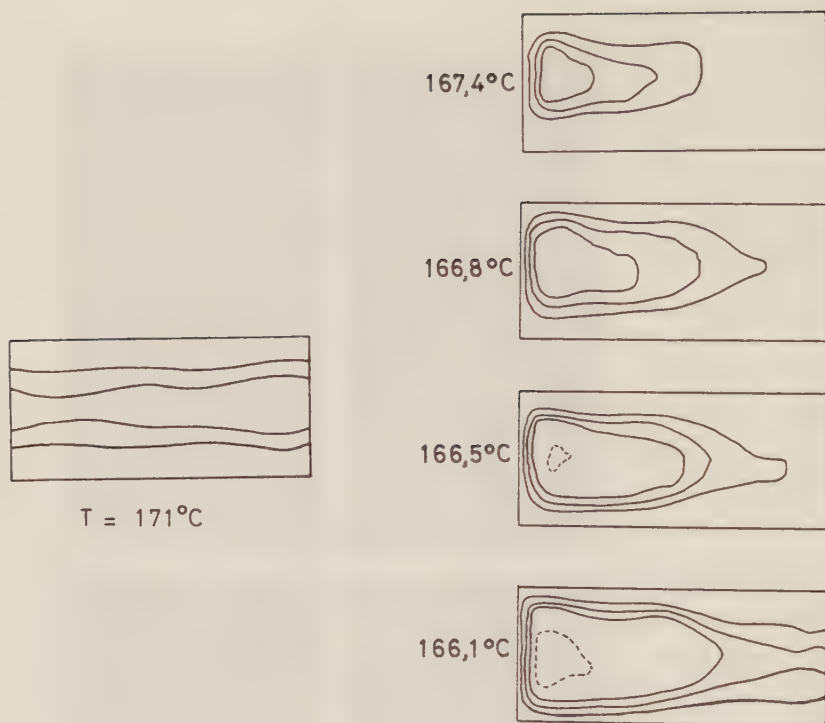


Fig.5.11 Räumliche Entwicklung der Fluktuation mit abnehmender Temperatur
Linien konstanter Transmission

Eine bei Erhöhung der Temperatur reversible Fluktuation ist nur in einem kohärenten Gitter möglich. Die Ausbildung von Rissen, wie sie ab $165,2^{\circ}\text{C}$ auf den Radiographien zu erkennen war, legt eine untere Temperaturgrenze für den kohärenten Bereich fest.

Solange eine langsame, kontinuierliche Änderung der Konzentration über den gesamten Kristall vorliegt, welche innerhalb eines Temperaturschrittes ($0,3^{\circ}$) eine reversible Dynamik zeigt, muß das Gitter in einem großen Teil kohärent sein. Der inkohärente Zustand zeichnet sich durch große Dichtegradienten über räumlich kleine Bereiche aus, wobei im Grenzfall α und α'

Phase getrennt vorliegen. Genauso wie ein perfektes kohärentes Gitter eine Idealisierung ist, kann auch vollständige Inkohärenz in einem Einkristall nicht erreicht werden.

Entlang Projektionslinien parallel zur z-Achse des Kristalls ist der in der Probe zurückgelegte Weg d des Neutronenstrahls konstant. Die Form der Fluktuation in z-Richtung kann daher durch eine Auftragung der mittleren Dichte in solch einem Schnitt durch den Zylinder in einer y,z-Ebene, projiziert auf z, veranschaulicht werden. Nach einer Bestimmung von d aus einem Schnitt entlang x (siehe Fig.5.3) und der Normierung nach Abschnitt V.4 kann aus der Schwärzung die Konzentration berechnet werden. In Fig.5.12 ist die Ebene durch die Mitte des Zylinders ($x=0$) gewählt und der Verlauf $\langle c \rangle_y(z)$ für verschiedene Temperaturen dargestellt.

$$\langle c \rangle_y(z) = 1/d \int c(z,y) dy \quad (5.4)$$

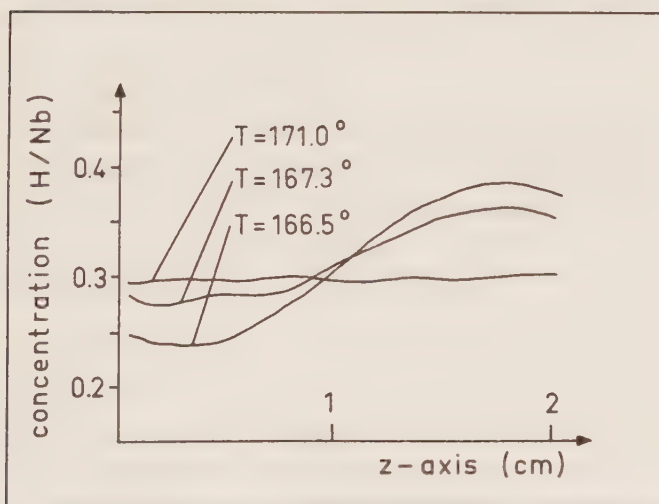


Fig.5.12 Fluktuationen der Wasserstoffkonzentration entlang der z-Achse

$T = 171.0^{\circ}\text{C}$

homogene Phase

$T = 167.3^{\circ}\text{C}, T = 166.5^{\circ}\text{C}$

inhomogene kohärente Phase

Die Amplitude der Fluktuation soll durch die Differenz zwischen maximaler und minimaler mittlerer Dichte bezeichnet werden. Es ergibt sich im kohärenten Bereich eine mit fallender Temperatur wachsende Amplitude, wobei die Form der Fluktuation insgesamt erhalten bleibt. Der Hauptanteil ist auf eine makroskopische Mode mit einer linearen ($L=1$) Konzentrationsverteilung zurückzuführen. Diese Mode hat den höchsten Eigenwert und somit die höchste Spinodaltemperatur. Beiträge der Moden mit höherem L machen sich besonders zu den Deckflächen hin bemerkbar. Dies ist durch die parabolische Form der $L=2$ Mode in z -Richtung auch zu erwarten (siehe Fig.3.3a,b).

Eine zunächst überraschende Konsequenz der Beschreibung der Dichteverteilung durch die makroskopischen Moden ist die Symmetriebrechung entlang der Zylinderachse, wie es auch im Experiment vorliegt. Von vornherein ist keine der Richtungen (z oder $-z$) ausgezeichnet, die Theorie läßt zwei entsprechende Lösungen zu, welche gleiche thermodynamische Eigenschaften zeigen [29]. In einem realen Kristall sind es die Heterogenitäten im Gitter, welche die Richtung vorgeben, in der eine Fluktuation sich ausbilden wird. Im Laufe der Messungen hat sich herausgestellt, daß willkürlich angelegte Temperaturschwankungen (bis zu 0.3°) darauf keinen Einfluß haben.

1.2 Vergleich der Projektionen mit der Theorie

Die Amplituden c_L ($\sim \rho_L$) der zu einer inhomogenen Konzentrationsverteilung beitragenden Moden erhält man aus einer Minimierung der freien Energie bei gegebener Temperatur und mittlerer Konzentration. Mit der bekannten Form der Moden (siehe Abb.3.3 und 3.4) und Gl.(3.6) wird daraus die Wasserstoffdichte im gesamten Volumen bestimmt.

Die hier zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen verwendeten theoretischen Vorhersagen wurden von H. Maier-Bötzel berechnet. Berücksichtigt wurden dabei drei inhomogene Moden ($L=1,2,3$). Aus den Konzentrationsverteilungen $c(x,y,z)$, welche aus einer Rotation von $c(x,z)$ um die z -Achse hervorgehen, kann durch eine Integration entlang y ebenso wie bei den Radiographien (Gl.(5.4)) eine Projektion der Verteilung auf die (x,z) -Ebene (des Films) gewonnen werden. Diese kann dann direkt mit den Radiographien verglichen werden, da die experimentell bestimmte Verteilung ebenfalls rotations-symmetrisch ist.

Die von der Theorie gelieferten reduzierten Amplituden (mit einer modellabhängigen kritischen Konzentration [15]) wurden mit dem experimentell bestimmten kritischen Punkt [11] für den inkohärenten Phasenübergang in Konzentrationsschwankungen umgerechnet. Der kritische Punkt für den kohärenten Phasenübergang ist mit diesem identisch.

In Fig.5.13 ist eine Integration der Konzentrationsverteilung nach der Theorie dargestellt [29]. Linien konstanter Konzentration für $T=166.2^\circ\text{C}$ und $c_0=0.295$ H/Nb bei einem Halbachsenverhältnis von $a/b = 0.5$ des Ellipsoids, identisch mit dem Verhältnis der Höhe zum Durchmesser des Zylinders, sind eingezeichnet. Man erkennt ein Minimum und ein Maximum auf der z -Achse.

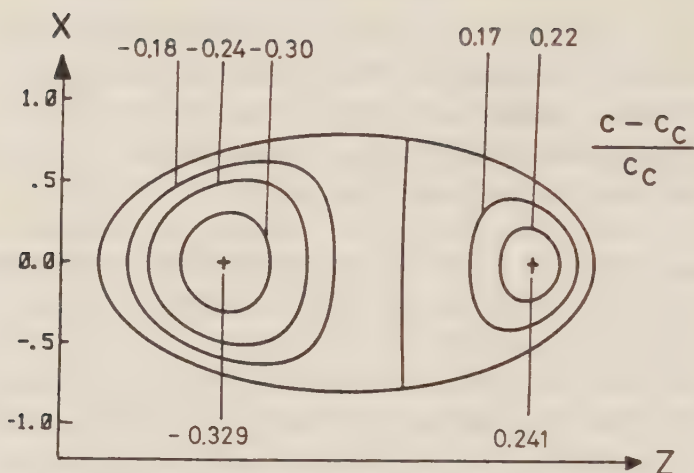


Fig.5.13 Projektion der theoretischen Konzentrationsverteilung in einem Rotations-Ellipsoid mit $a/b = 0.5$ (nach H. Maier-Bötzfel [29])

Im einzelnen kann nun der Verlauf der mittleren Dichte auf Linien in der Projektionsebene in Theorie und Experiment verglichen werden. Fig.5.14 zeigt eine solche Auftragung von $\langle c \rangle_y(z)$ über der Zylinderachse ($x=0$). Die Form der Fluktuation und die Amplitude stimmen gut überein. Ein Unterschied der inneren Spannungen in einem Rotations-Ellipsoid und in einem Zylinders ist an den Deckflächen ('Kanten') am größten. Deshalb wurde dieser Bereich für den Vergleich nicht berücksichtigt. Bei $z = \pm b$ verschwindet bei einem Ellipsoid der Integrationsweg. Das Rotationsellipsoid wurde also in Fig.5.14 etwas 'verkürzt'.

Die Rechnungen [29] ergeben einen mit abnehmender Temperatur gleichbleibenden räumlichen Verlauf der Fluktuation mit wachsender Amplitude. Vom Experiment konnte dies nach Fig.5.12 bestätigt werden. Der Einfluß der $L=1$ Mode ist dominant. Zum Vergleich mit den anderen Moden ist hier das Verhältnis der Beträge der Amplituden nach [29] angegeben ($a/b=0.5$):

$$c_1 : c_2 : c_3 = 9 : 2 : 1 \quad \text{für } T = 166.2^\circ\text{C und } c_0 = 0.295 \text{ [H/Nb]}$$

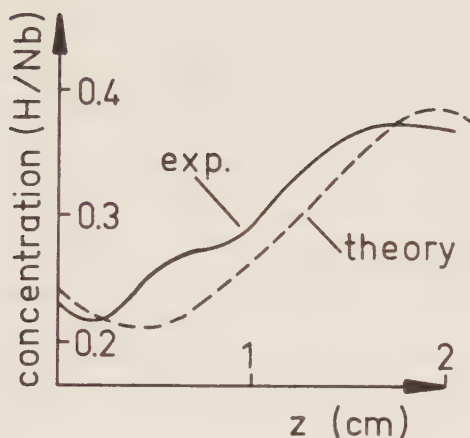


Fig.5.14 Vergleich der Konzentrationsverteilung entlang der z-Achse
in Theorie (Rotations-Ellipsoid) und Experiment (Zylinder)

Die Amplitude der Fluktuation ($\Delta c_{\max}$) bei den verschiedenen Temperaturen soll ein Maß für die absolute Stärke der Inhomogenität darstellen. Das Anwachsen der Amplitude bei fortschreitender Abkühlung unter die Phasengrenze wird in Fig.5.15 gezeigt. Zum Vergleich mit der Theorie ist der dort bestimmte Verlauf der Amplitude eingezeichnet (durchgezogene Linie) sowie eine Anpassung (gestrichelt) nach

$$\Delta c_{\max} \sim t^{1/2} \quad \text{mit } t = (T_S - T)/T_S \quad (5.5)$$

Man kann $\Delta c_{\max}$ als Ordnungsparameter auffassen, mit einem kritischen Exponenten 0.5.

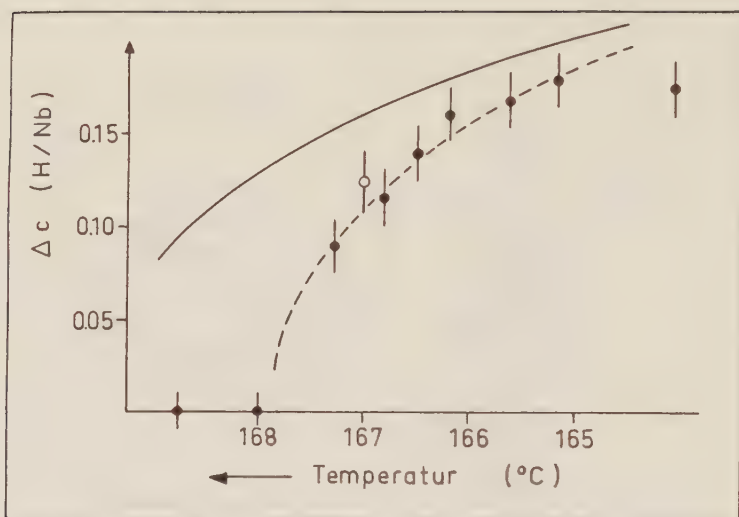


Fig.5.15 Amplitude der Konzentrationsfluktuation im kohärenten Gitter

--- Anpassung mit kritischem Exponenten 0.5 — Theorie ohne
Parameteranpassung [29]

Die Übereinstimmung des Experiments mit dem Verlauf nach Gl.(5.5) bestätigt die lange Reichweite der für diesen Phasenübergang verantwortlichen (elastischen) Wechselwirkung und die Unterdrückung von kritischen Fluktuationen. Dies sind fundamentale Voraussetzungen für die in Kap.III (nach Wagner und Horner) dargestellte Theorie.

Auch die für ein Rotations-Ellipsoid berechneten Amplituden liegen in der Größenordnung der Ergebnisse des Experiments. Außer der Verwendung des experimentell bestimmten kritischen Punktes sind hierbei keine Parameter angepaßt worden. Die berechnete Stabilitätsgrenze liegt bei höheren Temperaturen als experimentell nach Gl.(5.5) extrapoliert:

$$T_s(\text{exp}) = 167.9 \begin{matrix} +0.2 \\ -0.4 \end{matrix} \text{ } ^\circ\text{C} \quad (5.6)$$

Die Phasengrenzen werden in Abschnitt 6 behandelt.

Im Experiment vergingen zwischen jedem Temperaturschritt 5-6 Stunden. Bei $T=166.8^{\circ}\text{C}$ wurde deshalb überprüft, ob ein Gleichgewichtszustand erreicht werden konnte. Zwei Radiographien, jeweils 5 Stunden und 12 Stunden nach Abkühlung zeigten einen wesentlich geringeren Unterschied der Konzentrationsverteilung als beim nächsten Temperaturschritt.

Die Reversibilität der Fluktuation konnte beim Aufheizen von $T=166.2^{\circ}\text{C}$ auf 167.0°C bestätigt werden (siehe offener Kreis in Fig.5.15). Eine leichte Hysterese ist bemerkbar.

2. Der inkohärente Kristall 3

In Abb.5.16 ist ein Vergleich der Dichteverteilungen bei den Temperaturen $T=165.2^{\circ}\text{C}$ und $T=164.0^{\circ}\text{C}$ vorgenommen. Bei der höheren Temperatur kann von einem kohärenten Gitter ausgegangen werden, bei der tieferen Temperatur ist durch den hohen Gradienten zumindest im Übergangsbereich zwischen hoher und niedriger Dichte die Kohärenz verlorengegangen. Plastische Deformationen haben die Spannungen teilweise abgebaut und die inkohärente α - α' Phasentrennung setzt ein. Allerdings kann hier noch ein Teil des Gitters kohärent oder die Fluktuation 'eingefroren' sein. Letzteres würde bedeuten, daß sich die räumliche Verteilung der α und α' Phasen dem Verlauf der kohärenten Fluktuation anpaßt, und die mittlere Dichte in den verschiedenen Bereichen des Kristalls erhalten bleibt.

Unterhalb $T=164.0^{\circ}\text{C}$ konnten Risse im Kristall auf den Radiographien festgestellt werden und es erfolgte keine weitere Änderung der Konzentrationsverteilung. Beim Ausbau der Probe aus dem Ofen war sie auf halber Höhe senkrecht zur Zylinderachse gesplante, im Gebiet des größten Dichtegradienten der kohärenten Fluktuation.

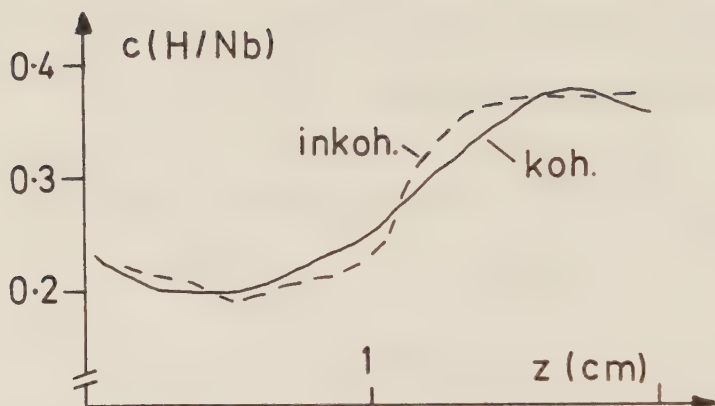


Fig.5.16 Verteilung der Konzentration entlang der z -Achse in einem kohärenten ($T=165.2^{\circ}\text{C}$) und inkohärenten Gitter ($T=164.0^{\circ}\text{C}$)

3. Tomographie

Bisher konnten nur Projektionen der Dichteverteilung behandelt werden, wie sie durch die Radiographien direkt geliefert wurden. Eine Möglichkeit, die räumliche Dichteverteilung aus Projektionen unter verschiedenen Richtungen zu erhalten, bietet eine Rekonstruktion mit der Methode der Computer Tomographie (CT). Eine Zusammenstellung der verschiedenen Verfahren, die dabei angewendet werden können, findet man in einer Übersicht [58], ausführlicher auf die mathematischen Grundlagen wird von Herman [59] eingegangen.

Durch die Entwicklung der Computer-Technologie hat sich die CT zu einer leistungsfähigen Untersuchungsmethode, vor allem in der Medizin entwickelt.

Dabei ist nicht nur die überlappungsfreie drei-dimensionale Darstellung der auch sonst auf einer Radiographie sichtbaren Objekte wichtig, sondern insbesondere die hohe Auflösung von Materie mit geringen Unterschieden in der Absorption der Strahlung (man denke z.B an die Tomographie eines Gehirns).

Auch im Rahmen der Neutronen-Radiographie werden tomographische Methoden angewendet, bisher vor allem zur Untersuchung der räumlichen Anordnung von Brennstäben für Kernkraftwerke [57]. Hier wird erstmals versucht, Neutronen-Radiographie und CT für Objekte im Zentimeter-Bereich mit kontinuierlich variierendem Kontrast anzuwenden.

3.1 Mathematische Grundlagen

Die Problemstellung zur Rekonstruktion einer räumlichen Verteilung unterschiedlich absorbierender Materie aus mehreren Projektionen unter verschiedenen Drehwinkeln des Objekts zur Projektionsebene ist in Fig.5.17 dargestellt. Wir beschränken uns auf eine Ebene des Objekts, die dritte Dimension wird durch Übereinandersetzen mehrerer Schnitte erschlossen.

Ein Objekt, charakterisiert durch seine Absorptionseigenschaft $f(r,\theta)$ wird durch ein paralleles Strahlenbündel in Richtung y durchleuchtet. Die Projektion wird in einer Linie x senkrecht zu y registriert. Das Objekt wird um den Ursprung O mit dem Winkel ϕ zum Strahl gedreht. Die Projektionspunkte sind durch Integrale entlang y gegeben:

$$P_{\phi}(x) = \int f(r,\theta) dy$$

Die Aufgabe einer Tomographie besteht nun in der Rekonstruktion von $f(r,\theta)$ aus einer Schar von Projektionen P unter verschiedenen Winkeln ϕ . Unter den vielen Verfahrensweisen, dies zu erreichen, wird heute die gefilterte Rückprojektion oder Fourier-Methode am häufigsten angewendet [58].

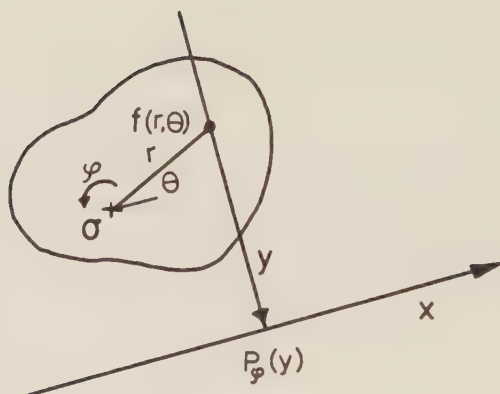


Fig.5.17 Abbildungsgeometrie für Tomographie

Der erste Schritt dazu ist eine Rückprojektion aller Integrale P_ϕ auf eine gemeinsame Bildfläche. Dafür werden die Werte der verschiedenen Projektionen für jeden Bildpunkt linear superponiert. Zur Illustration soll Fig.5.18 dienen. Dort ist die Rückprojektion von acht Projektionen eines homogenen Zylinders dargestellt. Die maximale Intensität erhält man im Ursprung wieder. Allerdings ergibt sich eine 'Verschmierung' des ursprünglichen Objekts, d.h. eine abnehmende Intensitätsverteilung auch außerhalb seiner Begrenzungen.

Im Grenzfall sehr vieler Projektionen kann man zeigen [59], daß die Rückprojektion B zu einer Faltung aus dem Objekt O und einer $1/r$ Funktion wird.

$$B = O * 1/r$$

Die Faltung kann mit Hilfe der Fourier-Transformation auf eine Multiplikation zurückgeführt werden. Dabei nutzt man aus:

$$f(1/r) = 1/|R|$$

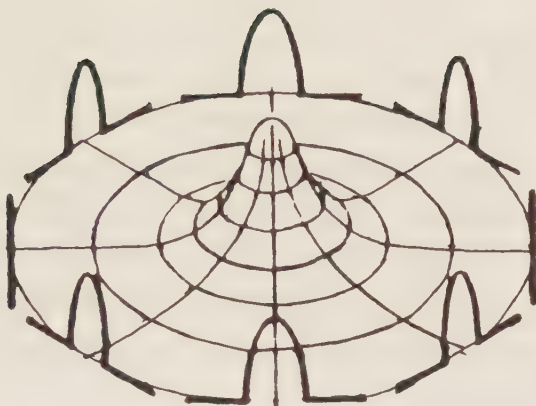


Fig.5.18 Rückprojektion von 8 Projektionen eines homogenen Zylinders

Hierbei ist R der Radiusvektor im reziproken Raum. Es gilt also:

$$f(B(r, \theta)) = f(f(r, \theta) * 1/r) = f(f(r, \theta)) 1/|R|$$

Die Funktion $f(r, \theta)$, das gesuchte Objekt, erhält man schließlich aus einer Rücktransformation:

$$f(r, \theta) = f^{-1}(|R| f(B(r, \theta)))$$

Diese Methode der gefilterten Rückprojektion ist analytisch. Das hier dargestellte mathematische Verfahren zur Illustration der theoretischen Grundlagen geht von einer Idealisierung beliebig vieler Projektionen mit beliebig dichten Projektionswerten aus.

In der Praxis verfügt man nur über eine bestimmte Auflösung und eine endliche Anzahl von Projektionen. Die Fourier-Integrale gehen über in Fourier-Reihen und können nur bis zu einer maximalen Frequenz $R_{\max}$ berechnet werden. $R_{\max}$ bestimmt dann die Auflösung a im Bildraum:

$$R_{\max} = 1/a$$

Die Aufgabe geeigneter Interpolationsmethoden [58] und die Ausnutzung der Symmetrie und Beschaffenheit des Objekts (soweit bekannt) ist es, mit möglichst wenigen Projektionen eine zufriedenstellende Rekonstruktion zu erreichen. Die Filterfunktion $|R|$ ändert sich je nach Aufnahmegeometrie für die Projektionen. In der Röntgen-CT wird beispielsweise hauptsächlich mit einem divergenten 'Fächerstrahl' ausgehend von einer Punktquelle gearbeitet.

Für ein völlig unsymmetrisches Objekt der Größe D ist der Zusammenhang zwischen der Anzahl der Projektionen m und der erreichbaren Auflösung a näherungsweise gegeben durch [61]:

$$a = 4\pi D / (2m - 5) \quad (5.7)$$

Der hohe Datenfluß und die Notwendigkeit mehrerer Fourier-Transformationen haben die Entwicklung der Tomographie erst durch den Einsatz von Computern ermöglicht.

Folgende Schritte sind für eine Rekonstruktion nötig:

- 1) Aufnahme einer Serie von Projektionen des Objekts
- 2) Erstellung der Rückprojektion durch lineare Superposition der Projektionen in den Bildraum
- 3) Fourier-Transformation der Rückprojektion
- 4) Multiplikation der Fourier-Koeffizienten mit einer geeigneten Filterfunktion (hier $|R|$)
- 5) inverse Fourier-Transformation des aus 4) erhaltenen Resultats

Ein einfaches FORTRAN-Programm als Basis für eine gefilterte Rückprojektion findet man in [58].

3.2 Test des Computer Tomographie Programms

An geeigneten Testobjekten, von denen analytisch die Projektionen berechnet wurden, konnte das auf dem Rechner implementierte CT-Programm getestet werden. In Fig.5.19 ist ein Schnitt durch zwei Rekonstruktionen mit dem ursprünglichen Objekt verglichen.

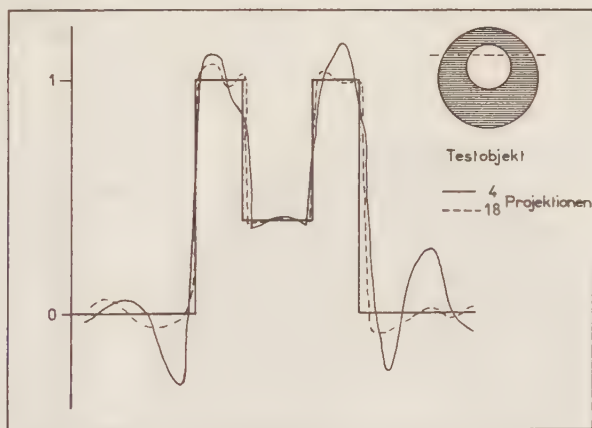


Fig.5.19 Rekonstruktion eines Testobjekts

Es wurden hier 4 bzw. 18 Projektionen verwendet, mit 124 Datenpunkten pro Projektion. Die Hauptmerkmale des Objekts sind wiedergegeben, ein Überschwingen an den Kanten ist die Folge abgebrochener Fourier-Reihen. Durch die hohe Symmetrie des Objekts kann im Innern der Rekonstruktion eine zufriedenstellende Übereinstimmung erreicht werden, selbst mit nur 4 Projektionen. Dies entspricht der Situation im Experiment.

3.3 Tomographie an der kohärenten Probe 3

Mit der Methode der CT kann aus den vier Projektionen der Probe 3 unter verschiedenen Winkeln die drei-dimensionale Verteilung des Wasserstoffs im Kristall rekonstruiert werden und über beliebigen Schnitten durch das Probenvolumen dargestellt werden. Dies ist durch die Rotations-Symmetrie der Verteilung um die z-Achse möglich, wie sie in Abb.5.10 deutlich wird.

In Fig.5.20a,b ist für eine Temperatur von $T=166.2^{\circ}\text{C}$ die Dichte über zwei aufeinander senkrecht stehenden Schnitten entlang der z-Achse rekonstruiert. Die Verteilung ist in einer 7-stufigen Grauwertskala dargestellt. Fig.5.20c,d zeigt für die gleiche Temperatur zwei Schnitte senkrecht zur z-Achse in jeweils 2mm Abstand zu den Deckflächen (Linien A und B in Fig.5.20a). Fig.20a,b entstand durch eine Überlagerung aller axialen Rekonstruktionen, wofür Fig.5.20a,b zwei Beispiele sind. Es ist jeweils nur der innere Teil der Probe zu sehen mit einem Radius von $r=0.5\text{ cm}$ ($r/R_{\text{Probe}} = 0.75$). An den Rändern ist eine Rekonstruktion nicht sinnvoll (siehe Fig.5.19).

Diese Darstellung soll einen qualitativen Eindruck der Verteilung geben; höhere Konzentration ist durch ein helleres Grau angegeben.

Vergleicht man die Rekonstruktionen mit den Projektionen (Fig.5.10), so reproduziert sich der dort festgestellte Verlauf der Fluktuation. Man kann allerdings nun die Dichte $c(x,y,z)$ an jedem Ort der Probe angeben. Insbesondere kann der Verlauf entlang einer Richtung senkrecht zur z-Achse verfolgt werden, was bei den Projektionen durch die zylindrische Probengeometrie erschwert war.

Der Verlauf entlang der z-Achse zeigt einen Abfall der Konzentration von einem Gebiet hoher Konzentration bei 'B' zum anderen Ende der Probe hin. Vergleicht man die beiden Schnitte senkrecht zu z (Fig.5.20c,d), wird eine

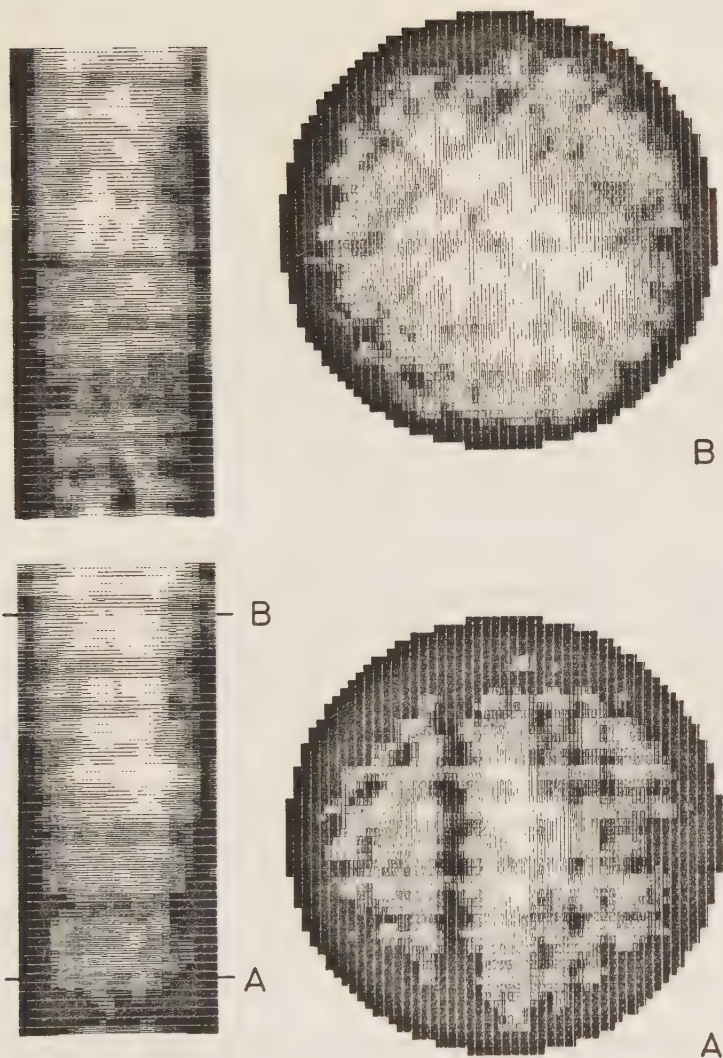


Fig.5.20 Tomographische Rekonstruktion der Konzentrationsverteilung
in einem kohärenten Kristall bei $T=166.2^{\circ}\text{C}$
links: Schnitte entlang der Achse, rechts: senkrecht zur Achse
Hohe Konzentration = helle Grauwerte (Skala $\Delta c = 0.20 \text{ H/Nb}$)

Variation der Verteilung in radialer Richtung bei 'A' deutlich. Bei 'B' ist die Konzentration über den mittleren Bereich des Schnittes gleichmäßiger verteilt.

Diese rekonstruierten Verteilungen können nun direkt mit der Theorie verglichen werden. Im Experiment war die Rotationssymmetrie, wie sie bei den Berechnungen vorausgesetzt wurde, nur annähernd gegeben. Daher sind die Schnitte entlang der z-Achse alle ein wenig voneinander verschieden. Es soll hier an einem Beispiel für $T=166.2^{\circ}\text{C}$ ein Vergleich mit der Theorie vorgenommen werden, alle anderen stichprobenartig ausgeführten Rekonstruktionen haben keine signifikante Abweichung ergeben.

In Fig.5.21 sind Linien konstanter Dichte für das Rotations- Ellipsoid der Theorie und den Zylinder im Experiment eingezeichnet. Die Berechnungen für das Ellipsoid sind unter Einbeziehung von 3 inhomogenen Moden ausgeführt worden [29]. Bei dieser Temperatur ($T=166.2^{\circ}\text{C}$) war beim Vergleich der Projektion der Fluktuation in Theorie und Experiment eine Übereinstimmung festgestellt worden (siehe Fig.5.14).

Der Sattelpunkt, wie er asymmetrisch zu einem Ende der Probe hin auftaucht, wird vom Experiment bestätigt. Er ist auf eine Kombination der Einfüsse der $L=2$ und $L=3$ Mode zurückzuführen. Es wird deutlich, daß auch radial eine gute Übereinstimmung vorliegt, in Ergänzung zum axialen Verlauf in Fig.5.14.

Bei höheren Temperaturen ist die quantitative Übereinstimmung weniger gut, wie nach Fig.5.15 schon für die Amplitude festgestellt wurde. Die räumliche Verteilung ändert sich nicht mit dem Anwachsen der Amplitude (siehe Fig.5.11). Dies wird sowohl von der Theorie als auch von den tomographischen Rekonstruktionen bestätigt.

Aus dem hier angeführten Vergleich der Theorie mit dem Experiment kann die angenäherte Konzentrationsverteilung bei einem konstanten Phasenübergang abgelesen werden. Es konnte nicht nur ermittelt werden eine inhomogene Konzentrationsverteilung über das gesamte Volumen eines konstanten Kristalls festgestellt werden sondern durch die Bestätigung der Vorhersagen der Theorie hat auch quantitativ die Rolle der elastischen Wechselwirkung und der Formulation der makroskopischen Kosten geprüft werden. Größer als Konzentrations des Gitters und kleine Unterschiede der Probenform ('Varianten') besitzt sich bei einem konstanten Phasenübergang die langreichweitige elastische Wechselwirkung durch.

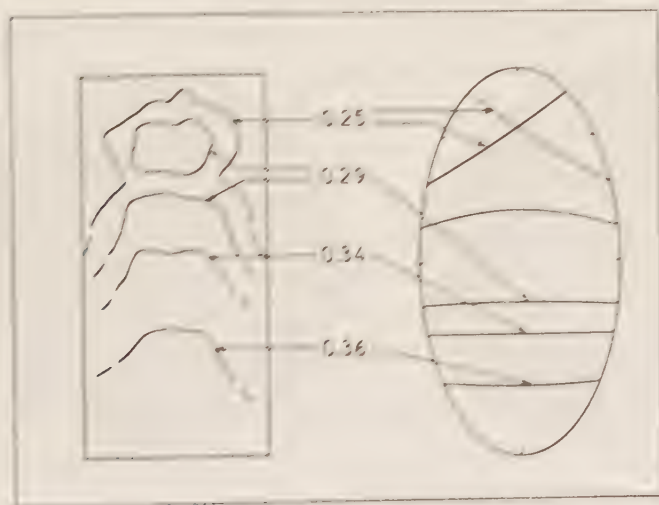


Fig. 2. Vergleich der Konzentrationsverteilung in einem Einkristall entlang der x -Achse in Experiment (Zylinder) und Theorie (Ellipsoid).

Linien konstanter Konzentration

$T = 166.2^{\circ}\text{C}$

3.4 Tomographie an einem inkohärenten Kristall

An Probe 1 war eine feinstrukturierte Ausscheidung der α' -Phase ohne kohärentes Zwischengebiet festgestellt worden (siehe Fig.5.8). Nach Abkühlung auf Raumtemperatur konnte durch Radiographie nachgewiesen werden, daß sich die β -Phase in den Bereichen bildete, welche vorher durch die α' -Phase dilatiert waren. Dies bedeutet das 'Einfrieren' einer inhomogenen Verteilung beim Überschreiten der Tripellinie. Durch die höhere Dichte der β -Phase im Gegensatz zur α' -Phase hatte der Kontrast der Ausscheidung auf den Radiographien zugenommen.

An dieser Probe sollen die Möglichkeiten der CT zur Rekonstruktion räumlich stark veränderlicher Wasserstoffdichten in Niob erforscht werden. Die radiographischen Experimente wurden am FRM in Garching durchgeführt. Auf Grund des weitaus geringeren Neutronenflusses mußte mit dem polychromatischen Spektrum, wie es aus einem Neutronenleiter kam, gearbeitet werden. Die Belichtungszeiten für das gleiche radiographische System wie bei den bisher dargestellten Untersuchungen liegen bei 8 min. Eine Monochromatisierung der Strahlung hätte Belichtungszeiten von 24 Stunden erfordert. Somit kann die Wasserstoffdichte nicht in absoluten Einheiten angegeben werden.

Es wurden 18 Projektionen der Probe bei jeweils einer Drehung um die z-Achse von 10° aufgenommen und ausgewertet. Durch eine Laue-Aufnahme der Probe waren die kristallographischen Richtungen des Niobgitters bekannt. Die höhere Anzahl der Projektionen gewährleistete eine bessere räumliche Auflösung im rekonstruierten Bild ($a=0.2$ mm).

Durch eine Rekonstruktion der gesamten Dichteverteilung auf Schnitten in 1 mm Abstand entlang der z-Achse konnten scharfe Strukturen, mit einem Querschnitt in der Größenordnung von 0.5 mm durch das Volumen der Probe verfolgt werden. Diese Strukturen verlaufen hauptsächlich entlang hochsymmetrischer {100} Ebenen des Wirtskristalls, den Spaltebenen kubisch

raumzentrierter Kristalle [62]. Diese Struktur war auch auf der Oberfläche der Probe als feine Risse mit zweizähliger Symmetrie um die z-Achse zu sehen.

Neutronen-Radiographie zusammen mit Computer-Tomographie ist eine zerstörungsfreie, hochauflösende Methode, um auch feine Strukturen einer Wasserstoff- Ausscheidung im Inneren einer Probe darzustellen. Dies bietet die Möglichkeit, makroskopisch die Auswirkung von Wasserstoff-Versprödung in Werkstoffen zu erforschen, wie z.B. die Ausbreitung von Rissen innerhalb kompakter Materialien.

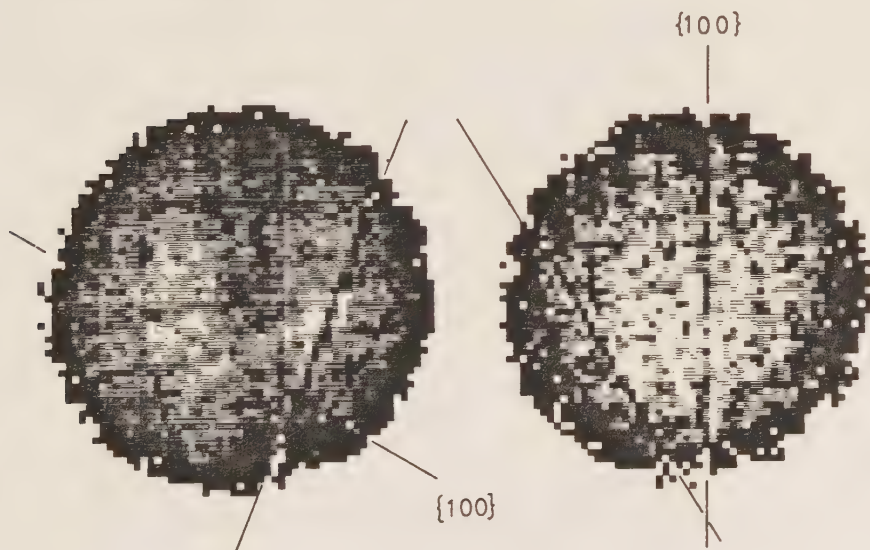


Fig.5.22 Schnittlinien von Spaltebenen in $[110]$ -Ebenen eines inkohärenten Kristalls ($c=0.33$ H/Nb, Raumtemperatur)

4. Abgeflachte Geometrie

Scheibe $\varnothing = 1.15 \text{ cm}$, $h = 0.45 \text{ cm}$

Der Rohling mit der [110] Richtung entlang der Zylinderachse war nicht UHV entgast. Die Kanten der Scheibe wurden angeschrägt, so daß eine größere Ähnlichkeit mit einem Rotationsellipsoid gegeben war. Die Aufnahme von Rockingkurven mit Neutronen ergaben eine gaussförmige Verteilung mit einer Breite von 0.04° .

Zusätzlich zu den Radiographien wurde die Absorption eines mit Blenden erzeugten schmalen Neutronenstrahls ($\varnothing = 0.8 \text{ mm}$) durch die Probe gemessen. Die Wellenlänge war $2.4 \text{ \AA}$. Die Scheibe stand mit der Zylinderachse senkrecht zur Einfallsrichtung. Somit konnte die Absorption parallel zur Achse (z-Richtung) sowie senkrecht dazu (x-Richtung) gemessen werden. Schrittmotoren für eine entsprechende Bewegung der Blende standen am Diffraktometer D13c (ILL) zur Verfügung. Zur Überprüfung der Kohärenz des Gitters wurde am (200) Reflex des Niobgitters für jede Temperatur grob der Gitterparameter gemessen.

4.1 Ergebnisse

Die homogene Beladung ergab eine mittlere Konzentration von $c = 0.275 \pm 0.005 \text{ H/Nb}$ über die Abnahme der Transmission; die Gewichtszunahme der Probe ließ auf $c = 0.271 \pm 0.002 \text{ H/Nb}$ schließen.

Ein scan entlang der Achse in der homogenen Phase bei $T=201^\circ\text{C}$ ist in Fig.5.23 gezeigt. Durch die konstante Dicke der Probe in dieser Richtung kann nach Gl.(4.7) direkt die Konzentrationsverteilung angegeben werden. Senkrecht zur Achse erhält man ein Profil, das mit der variablen Dicke d nach Gl.(5.3) gewichtet ist. Die Transmission I/I_0 entlang x auf halber Höhe der Probe ist in Fig.5.24 dargestellt (offenen Kreise). Mit der mittleren

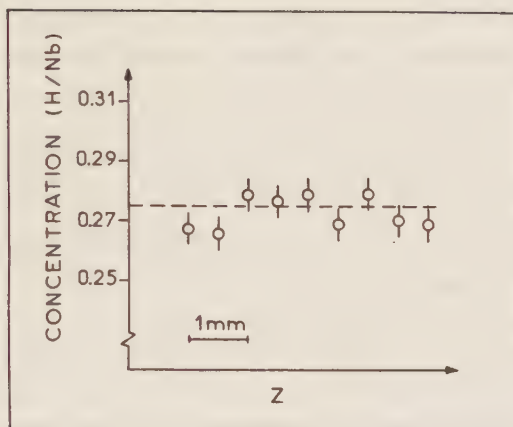


Fig.5.23 Konzentrationsverteilung entlang der z-Achse der Scheibe
in der homogenen Phase, $T = 201^{\circ}\text{C}$

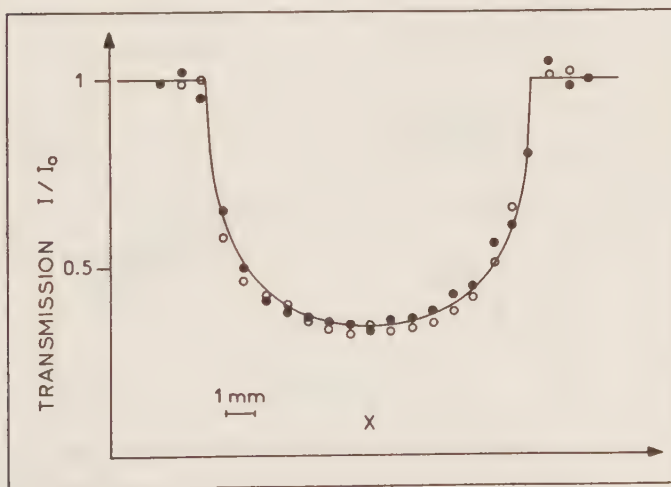


Fig.5.24 Transmission senkrecht zur z-Achse der Scheibe

- $T = 201.0^{\circ}\text{C}$
- $T = 164.2^{\circ}\text{C}$ durchgezogene Linie = homogene Konzentration

Konzentration von $c = 0.275 \text{ H/Nb}$ ist der Verlauf nach Gl.(5.3) bestimmt und als durchgezogene Linie angegeben. Die Verteilung des Wasserstoffs ist auch in dieser Richtung homogen.

Die Probe wurde in Schritten von 0.4°C abgekühlt und jeweils wenigstens 5 Stunden bei konstanter Temperatur gehalten, um thermisches Gleichgewicht abzuwarten. Bei jeder Temperatur wurde eine Radiographie sowie jeweils ein x und z scan aufgenommen.

Bei $T=164.2^\circ\text{C}$ bildet sich eine inhomogene Verteilung entlang der z-Achse aus. Die Konzentrationsverteilung ist in Fig.5.25 dargestellt. Der Verlauf ist linear und ergibt einen Gradienten von $\Delta c = 0.04 \pm 0.01 \text{ H/Nb}$ von einer Deckfläche zur anderen.

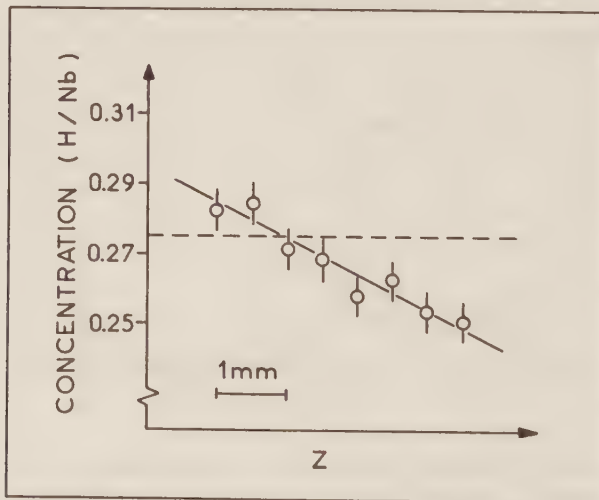


Fig.5.25 Konzentrationsverteilung entlang der z-Achse der Scheibe
in der inhomogenen kohärenten Phase, $T=164.2^\circ\text{C}$

Entlang der x-Richtung kann die Transmission mit einer konstanten Konzentration beschrieben werden. Der Wert hängt von der entsprechenden Höhe bezüglich z des scans ab, und kann aus Fig.5.23 bestimmt werden. In Fig.5.24 entsprechen die ausgefüllten Kreise einem z mit einer Konzentration, die gleich der mittleren Konzentration in der homogenen Phase ist.

Trotz der Entwicklung der Inhomogenität konnte keine Änderung des Reflexes festgestellt werden. Eine inkohärente Phasentrennung hätte eine Aufspaltung zur Folge gehabt; die Auflösung war allerdings zu schlecht um eine Verbreiterung des Reflexes durch eine kohärente Fluktuation zu beobachten.

Bei weiterer Abkühlung der Probe blieb die Fluktuation innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Die Reversibilität wurde geprüft, indem von $T=163.9^{\circ}\text{C}$ auf $T=167.0^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt wurde. Eine Homogenisierung der Verteilung trat innerhalb von 2 Stunden ein. Bei abermaligem Abkühlen konnte die Fluktuation reproduziert werden.

Bei 162.5°C nahm die Intensität des (200) Reflexes stark ab und eine Aufspaltung in zwei getrennte Peaks (α und α' Phase) entwickelte sich.

Beim Ausbau der Probe zeigte sich ein ähnliches Muster der Risse entlang {100} Ebenen wie bei dem Zylinder (Probe 3), bei dem ebenfalls eine kohärente Fluktuation beobachtet wurde.

4.2 Diskussion

Die lineare makroskopische Mode ($L=1$) konnte in einem Temperaturintervall von $\Delta T = 1.7^{\circ}\text{C}$ beobachtet werden. Die ermittelte Stabilitätsgrenze für den kohärenten Phasenübergang bei $c = 0.275 \text{ H/Nb}$ liegt bei

$$T_s = 164.2 \begin{matrix} + 0.4 \\ - 0.2 \end{matrix} ^{\circ}\text{C}$$

Die konstante Amplitude der Fluktuation kann auf ein weniger perfektes Gitter als bei Probe 3 (Versetzungen, Korngrenzen) zurückgeführt werden. Dies folgt aus der Breite der Mosaikverteilung des reinen Kristalls. Restspannungen im Gitter werden die elastische Wechselwirkung beeinflussen und plastische Deformationen werden in dieser Probe eher eintreten.

4.3 Vergleich mit der Theorie

Die Berechnung der Dichteverteilung in einem scheibenförmigen (abgeplatteten) Ellipsoid mit einem Halbachsenverhältnis von $a/b = 2.7$ [29] zeigt einen überwiegenden Einfluß der L=1 Mode bei dieser Geometrie, selbst bei einer stark von der kritischen Konzentration abweichenden mittleren Konzentration wie in diesem Experiment. Die Verhältnisse der Amplituden bei einer Berücksichtigung von 3 inhomogenen Moden sind für $T=164.2^{\circ}\text{C}$:

$$c_1 : c_2 : c_3 = 360 : 6 : 1$$

Die Dominanz der L=1 Mode wird im Experiment durch den linearen Verlauf der Fluktuation entlang z sowie durch die konstante Konzentration in x-Richtung bestätigt (Fig.5.24 und Fig.5.25).

Die von der Theorie vorhergesagten Konzentrationsgradienten entlang der z-Achse (nur L=1 Mode) sind

$$\Delta c = 0.09 \text{ H/Nb} \quad \text{bei } T = 164.2^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta c = 0.12 \text{ H/Nb} \quad \text{bei } T = 163.1^{\circ}\text{C}$$

Diese weichen von dem im Experiment beobachteten Wert ab. Ebenso wie die konstante Amplitude beim Abkühlen kann dies durch ein teilweise inkohärentes Gitter schon im Ausgangszustand bewirkt sein.

Eine grobe Abschätzung der Stabilitätsgrenze für die L=1 Mode [29,2] ergibt $T_s = 163.3^{\circ}\text{C}$, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

5. Formabhängigkeit des kohärenten Phasenübergangs

Der Unterschied in der Wasserstoffverteilung für 'Scheibe' und 'Zylinder' nach einem kohärenten Phasenübergang entsteht hauptsächlich durch das Übergewicht der linearen L=1 Mode für die abgeplattete Geometrie. Für den 'Zylinder' führt die Anregung höherer Moden zu einer deutlichen Variation der Konzentration in Ebenen senkrecht zur z-Achse. Dies wird in Fig.5.21 deutlich und vom Experiment bestätigt (tomographische Rekonstruktion). Für die 'Scheibe' ist nach Theorie und Experiment senkrecht zur z-Achse eine annähernd konstante Konzentration gegeben (Fig.5.24).

5. Zusammenfassung der Ergebnisse der radiographischen Messungen

Die wichtigsten Ergebnisse, die aus den Experimenten mit der Methode der Neutronen-Radiographie in Kombination mit einer tomographischen Rekonstruktion für den kohärenten Phasenübergang gewonnen werden konnten, sollen hier stichpunktartig zusammengestellt werden:

- Ein direkter Nachweis einer spontanen Dichtefluktuations in der inhomogenen kohärenten Phase über das gesamte Probenvolumen konnte für zwei verschiedene Geometrien erbracht werden.
- Die räumliche Dichteverteilung sowie deren Amplitude stimmt gut mit den Vorhersagen der Theorie für ein entsprechendes Rotationsellipsoid überein. Das Konzept der makroskopischen Moden für den kohärenten Phasenübergang in NbH_x mit dominierender elastischer Wechselwirkung konnte damit bestätigt werden.
- Es handelt sich um eine über das gesamte Probenvolumen langsam variierende Dichte, welche in einem Zylinder Rotationssymmetrie bezüglich der z-Achse aufweist.
- Der kohärente Bereich ist von der Perfektion des Kristallgitters abhängig. Er kann sich bis mehrere Grade unter die Phasengrenze erstrecken.
- Das Anwachsen der Amplitude der Fluktuation ('Ordnungsparameter') mit einem kritischen Exponenten 0.5 bestätigt, daß für diesen Phasenübergang eine langreichweitige Wechselwirkung verantwortlich ist und kritische Fluktuationen unterdrückt sind.
- Die Abhängigkeit des kohärenten Phasenübergangs von der Form der Probe zeigt sich durch die unterschiedlich starken Anteile der Moden niedriger Ordnung in Scheibe und Zylinder.

-Für zwei Konzentrationen wurde die Stabilitätsgrenze der homogenen Phase in einem kohärenten Gitter bestimmt. Ein Vergleich mit der Theorie [15] und der Spinodalen für die spannungsfreien Moden aus anelastischen Relaxationsmessungen [5] ist in Fig.5.26 gegeben.

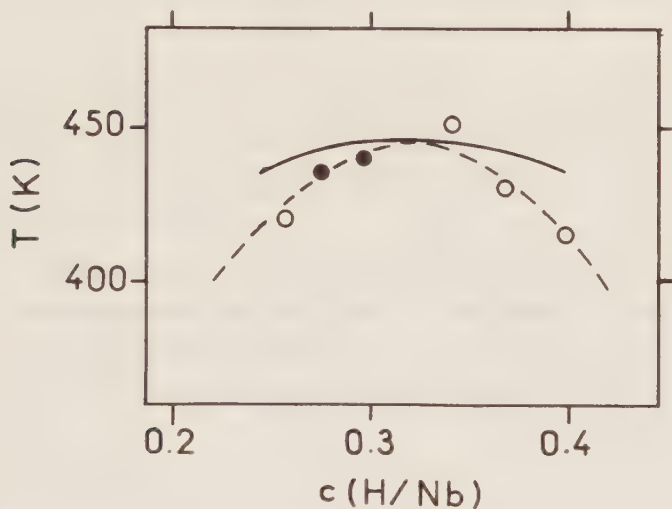


Fig.5.26 Kohärente Phasengrenze ----

● Radiographie

○ anelastische Relaxation [5]

— Theorie [15] mit $c_c = 0.31$ H/Nb, $T_c = 444$ K

VII. Gitterparametermessungen

Der in Niob gelöste Wasserstoff verursacht eine Aufweitung des Wirtsgitters. Die Änderung der Netzebenenabstände d mit der Wasserstoffkonzentration c ist linear bis zu Konzentrationen von 0.4 H/Nb [3,8].

$$\Delta d/d = 0.0540 \, c \quad (7.1)$$

Mit der Methode der Neutronen-Radiographie war die Dichteverteilung lokal durch die Streuung des Wasserstoffs bestimmt worden. Dabei war das Wirtsgitter kaum in Erscheinung getreten. Bei einer Messung des Gitterparameters an einem beladenen Niob-Kristall erhält man indirekt über Gl.(7.1) die Konzentration. Die Defekte selbst sollen dabei möglichst wenig mit den Neutronen wechselwirken. Aus diesem Grund wurde für die Diffraktionsexperimente das Isotop Deuterium statt Wasserstoff verwendet, welches nur einen schwachen isotropen Untergrund durch inkohärente Streuung verursacht [37]

$$\sigma_{\text{inc}}^{\text{D}} = 2.0 \, \text{b}$$

Auch die Absorption ist vernachlässigbar [37]

$$\sigma_{\text{abs}}^{\text{D}} = 0.0005 \, \text{b} \quad \text{für } \lambda = 1.8 \, \text{\AA}$$

Isotopie-Effekte für die elastische Wechselwirkung und die makroskopischen Moden treten nicht auf (da der Doppelkrafttensor für Wasserstoff und Deuterium in Niob gleich ist), ebenso kann Gl.(7.1) für Deuterium übernommen werden [8].

Für eine langsam über das streuende Volumen variierende Dichteverteilung wird der Gitterparameter eines einzelnen Kristallits annähernd konstant sein. Daher wird der Bragg-Reflex eine Überlagerung der kohärent streuenden Bereiche sein. Die Breite des Reflexes stellt ein Maß für die Variation der Konzentration über den Kristall dar. Dabei ist jedoch keine örtliche

Auflösung gegeben. Mit Neutronen kann ein großer Bereich des Kristallvolumens untersucht werden; eine hochauflösende Methode zur Bestimmung des Gitterparameters mit Neutronen bietet eine Doppelkristall-Anordnung.

1. Streuendes Volumen

Die makroskopischen Moden erstrecken sich über das gesamte Probenvolumen. Bei Braggreflexion von Neutronen in großen Kristallen trägt durch sekundäre Extinktion nicht das gesamte Probenvolumen in gleichem Maße zum Reflex bei.

Für die Experimente am Doppelkristall-Diffraktometer (S21) kann von einem räumlich homogenen Neutronenstrahl ausgegangen werden, dessen Querschnitt groß genug war, so daß die Probe ganz im Strahl stand. Dies zeigte eine Radiographie des Strahls in Transmission hinter dem Probenkristall. Das streuende Volumen wird somit von der Eindringtiefe der Strahlung bestimmt. Wahre Absorption ist vernachlässigbar. In der Theorie nach Bacon und Lowde [33] ist die Eindringtiefe von dem Parameter Q abhängig:

$$Q = (\lambda^3 N^2 b^2) / (\sin 2\theta_B) \quad (7.2)$$

Für den (330) Reflex in Niob mit $\lambda = 1.56 \text{ \AA}$ erhält man

$$Q = 0.016 \text{ cm}^{-1}$$

Die Schwächung $r=I(t)/I_0$ der einfallenden Intensität in der Tiefe t des Kristalls ist für einen idealen Mosaikkristall linear mit der Eindringtiefe t und abhängig von der Gesamtdicke t_0 des Kristalls. Daraus erhält man [33] am Braggwinkel θ_B

$$t = (1-r) (Q^{-1} 2\pi\eta \sin\theta_B + t_0) \quad (7.3)$$

Hierbei ist 2η die Halbwertsbreite der als gaussförmig angenommenen

Mosaikverteilung. Die Tiefe t^* , an der die einfallende Intensität nur noch halb so groß ist wie an der Oberfläche der Probe ergibt sich aus Gl.(7.3) zu

$$t^* = 0.4 \text{ cm}$$

Somit erfaßt die Messung bei Proben mit den linearen Abmessungen kleiner als t^* einen Großteil des Volumens. Es erscheint gerechtfertigt, eine Schwankung des Gitterparameters, welche durch die Halbwertsbreite des Reflexes bestimmt ist, näherungsweise als die Amplitude einer Konzentrationsfluktuation über das gesamte Volumen anzusehen.

2. Grundlagen der Doppelkristall-Diffraktion

Die Breite W der Reflexionskurve wird durch die Mosaikverteilung η und die Schwankung des Gitterparameters Δd bestimmt. Unter der Voraussetzung von Gauss-Verteilungen erhält man:

$$W^2 = \eta^2 + \tan^2 \theta_B (\Delta d/d)^2 \quad (7.4)$$

Hierbei ist θ_B der Bragg-Winkel. Bei hohen Streuwinkeln wird die Verteilung des Gitterparameters den überwiegenden Beitrag liefern. Bei einem kinematischen Streuer wie Niob ist $\Delta d/d$ durch Abweichungen von der Periodizität des Gitters bestimmt.

Bei der hier verwendeten Doppelkristall-Anordnung erfährt ein Neutronenstrahl an zwei Kristallen (Monochromator, Probe) gegensinnig eine Bragg-Reflexion. Die instrumentelle Verbreiterung ist bestimmt durch die Divergenz des Strahles und das Verhältnis der beiden Bragg-Winkel der Kristalle $(\theta_M, \theta_P)[63,64]$:

$$W = (\gamma_H + 0.5\gamma_V^2) \{ 1 + (d_M \cos \theta_M / d_P \cos \theta_P) \} \quad (7.5)$$

γ_H ist die horizontale, γ_V die vertikale Divergenz des Strahls. Die

$$d(\text{Ge } 551) = d(\text{NbH}_{0.342}^{330}) = 0.7922 \text{ \AA}$$

Diese Konzentration liegt in der Nähe der kritischen Konzentration und ist daher für die Untersuchung des kohärenten Phasenübergangs geeignet. Germanium wird wegen seiner Streueigenschaften oft als Monochromator eingesetzt ($\sigma_c \gg \sigma_{\text{inc}} \gg \sigma_{\text{abs}}$ [37]).

4. Das Doppelkristall-Diffraktometer S21 am ILL

Der Aufbau des Instruments 'S21' am ILL ist in Fig.7.1 dargestellt. Ein Ablenkkrystall blendet aus einem thermischen Neutronenleiter einen grob monochromatisierten Strahl aus. Dieser Vormonochromator besteht aus mehreren Graphit-Lamellen, welche so montiert sind, daß der Strahl zwischen Monochromator und Probe im Punkt P fokussiert werden kann. Für kleinere Proben als der Strahlquerschnitt im Leiter erhält man dadurch einen Intensitätsgewinn. Ein Monitorzähler 'm' kontrolliert die Intensitätsschwankungen des Primärstrahls. Der Monochromator und die Probe befinden sich auf Drehtellern, welche über Schrittmotoren eine präzise Winkelveränderung gewährleisten. Für den Probenkristall kann die Schrittweite bis zu $1/4''$ reduziert werden. Durch eine Kippung der Kristalle bezüglich des Primärstrahles wird die Streuebene auf die Horizontale justiert.

Der Streuwinkel wird durch eine Veränderung des Abstandes zwischen Monochromator und Probe variiert. Es wurde der instrumentell maximal erreichbare Bragg-Winkel von 80.5° ausgenutzt. Die letztlich an der Probe gestreuten Neutronen werden in einem ^3He Zählrohr registriert. Drehung der Probe und Aufnahme des Reflex-Profiles (ω -scan) geschehen computergesteuert.

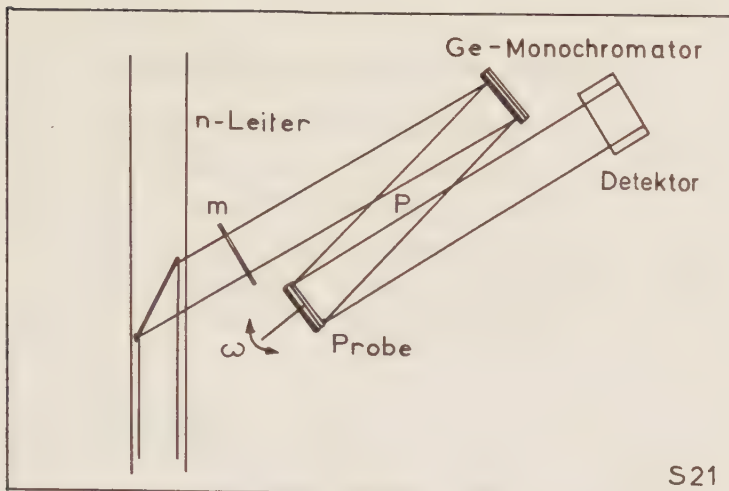


Fig.7.1 Das Doppelkristall-Diffraktometer 'S21'

5. Beladung und Probe

Die scheibenförmige Probe mit der [110] Richtung entlang der Achse hatte folgende Dimensionen: $\varnothing = 1.4 \text{ cm}$, $h = 0.2 \text{ cm}$. Die Mosaikverkipfung war gauss-förmig mit einer Breite von 0.04° . Die Probe war UHV-entgast und wurde in-situ bei 550°C beladen. Die Beladung wurde beendet, als eine exakte $(-1,1)$ Reflexion an Monochromator und Probe stattfand. Daraus ergibt sich eine Konzentration von $c = 0.342 \pm 0.005 \text{ H/Nb}$.

Mehrere Versuche, Proben so homogen zu beladen, daß sich eine Messung mit guter Auflösung lohnte, schlugen fehl. Es handelt sich hier im Vergleich zu den radiographischen Beobachtungen bei der Beladung (Kap.V.6) um weitaus geringere Dichteschwankungen ($\Delta c = 0.05 \text{ H/Nb}$). Möglicherweise trägt auch nur ein Teil des Volumens, worin die Konzentration nicht allzu unterschiedlich ist, zum Reflex bei (siehe Fig.5.7). Viel Meßzeit mußte, ebenso wie bei den Radiographien, auf das Beladen verwendet werden.

VIII. Ergebnisse der Gitterparametermessungen

Das Ergebnis der Beladung zeigt die Gitterparameterverteilung (A) in Fig.7.1 bei $T = 181.7^{\circ}\text{C}$. Die räumliche Schwankung der Konzentrationsverteilung in der homogenen Phase ist $\Delta c = 0.024 \text{ H/Nb}$. Bei den Experimenten an dieser Probe lag die Zylinderachse [110] in der Streuebene; d.h. es wurde an Ebenen parallel zu den Deckflächen gestreut.

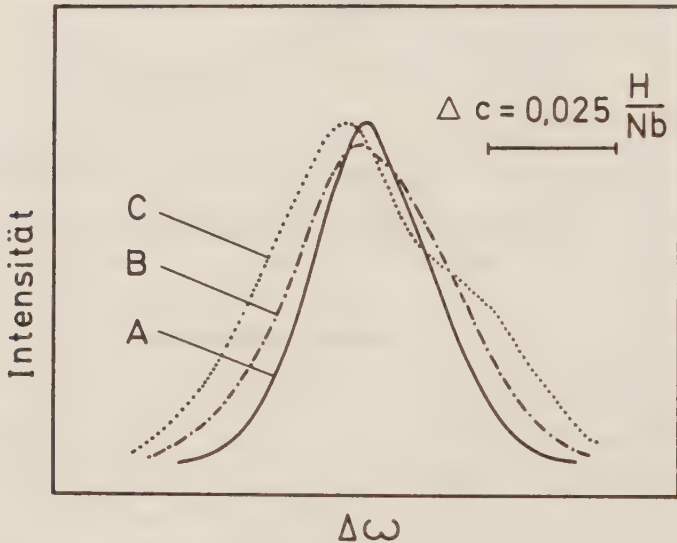


Fig.7.1 Konzentrationsverteilungen im kohärenten Gitter (330-Reflex)

A: $T = 181.7^{\circ}\text{C}$ B: $T = 167.5^{\circ}\text{C}$ C: 155.2°C

Den Ablauf der Messungen zeigt Fig.7.2. Nach einer Homogenisierung über 5 Stunden bei $T=181.7^{\circ}\text{C}$ sowie 174.7°C wurde die Probe in kurzer Zeit (5 min) unter die Phasengrenze auf 167.5°C abgekühlt und die isotherme Entwicklung einer Fluktuation der Dichteverteilung beobachtet. In Fig.7.3 ist das zeitliche Anwachsen der Amplitude Δc gezeigt.

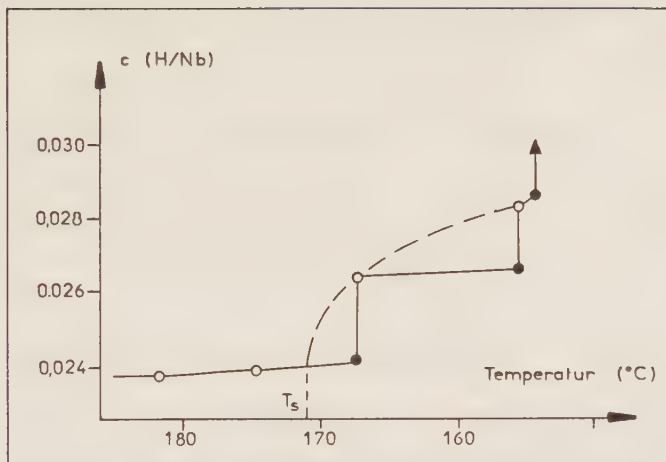


Fig.7.2 Ablauf der Messungen (siehe Text)

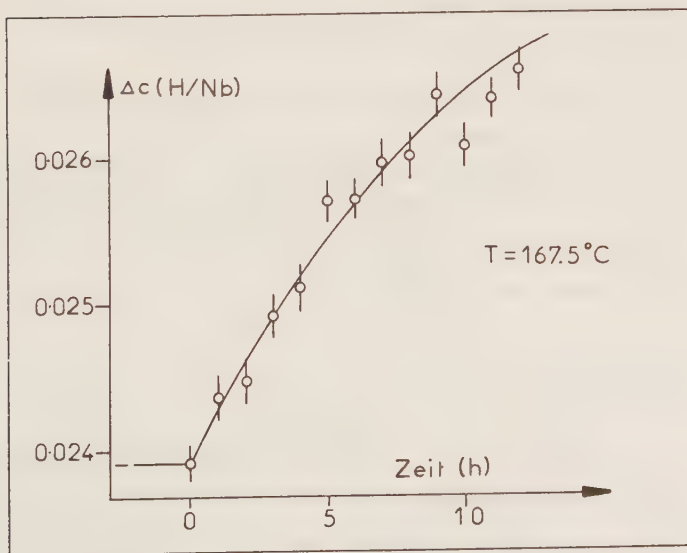


Fig.7.3 Isotherme Entwicklung der Konzentrationsfluktuation bei $T=167.5^{\circ}\text{C}$

Anschließend wurde die Probe auf 155.8°C gequentscht und ein Gleichgewichtszustand abgewartet. In Fig.7.4 ist die Amplitude der Fluktuation Δc gegen die Zeit aufgetragen.

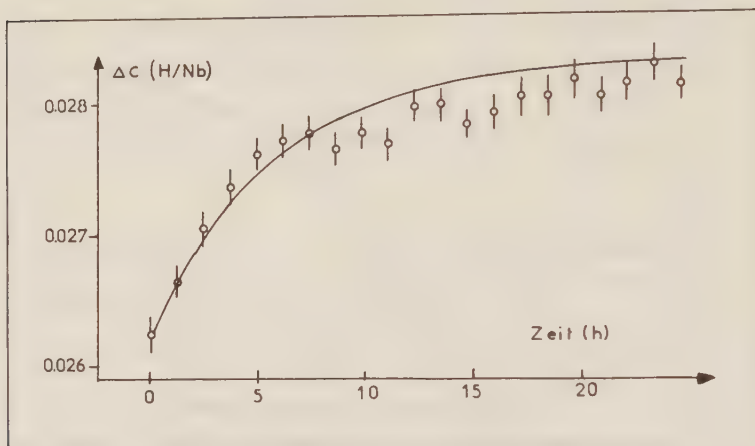


Fig.7.4 Isotherme Entwicklung der Konzentrationsfluktuation bei $T=155.8^{\circ}\text{C}$

Nach einer weiteren Abkühlung auf 154.6°C setzte eine Aufspaltung des Reflexes ein. Nach 3 Stunden hatten sich zwei getrennte, scharfe Reflexe gebildet, die den Konzentrationen der α und α' Phasen nach dem inkohärenten Phasendiagramm (Fig.2.1) entsprechen.

2.1 Diskussion

Ein Vergleich der Verteilung des Gitterparameters in der Endphase der zeitlichen Entwicklung bei 167.5°C und 155.8°C ist in Fig.7.1 (Kurve B und C) gezeigt. Es handelt sich um eine Fluktuation in einem kohärenten Gitter, da die Reflexform erhalten bleibt. Bei dieser Geometrie ist der Einfluß von Moden mit $L \gg 1$ vernachlässigbar klein (siehe Ergebnisse der radiographischen

Messungen). Die Halbwertsbreite der Konzentrationsverteilung Δc kann daher als die Amplitude c_1 der linearen Mode angesehen werden.

Eine grobe Abschätzung der Phasengrenze kann aus Fig.7.2 entnommen werden. Die extrapolierte Stabilitätsgrenze für $c = 0.342$ H/Nb ergibt:

$$T_S = 171.0 \pm 2^\circ\text{C}$$

Dies ist im Einklang mit der in Fig.5.26 gezeigten Phasengrenze.

2.2 Kohärente spinodale Entmischung

Für beide Temperaturen (Fig.7.3 und 7.4) zeigt sich ein lineares Anwachsen der Amplitude im Anfangsstadium. Nach mehreren Stunden stellt sich ein Sättigungswert ein.

Die Theorie von Janssen [17] beschreibt die Entwicklung zum Gleichgewicht in der inhomogenen Phase nach einer schnellen Temperaturänderung. Als Anfangswert c_0 wird der schon in der homogenen Phase beobachtete Wert von $\Delta c = 0.024$ H/Nb genommen. Eine Anpassung des Endwertes c_∞ der Fluktuation und der Zeitkonstanten τ_1 für die lineare Mode an die experimentellen Punkte ($T = 167.5^\circ\text{C}$) ergibt beste Übereinstimmung mit

$$c_\infty = 0.0275 \text{ H/Nb}$$

$$\tau_1 = 17 \pm 3 \text{ Stunden}$$

Der theoretische Verlauf nach Gl.(3.15) mit diesen Parametern ist in Fig.7.3 als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die Relaxationszeit τ_1 kann mit Abschätzungen für eine Kugel verglichen werden (siehe Gl.(3.16)). Eine Kugel mit $R = 0.3$ cm hätte die gleiche größte Querschnittsfläche wie die Probe; damit ist für die kritische Konzentration

$$\tau_1 = 35 \text{ Stunden}$$

Der Parameter c_0 wird von der deterministischen Theorie nicht geliefert und wird in der Praxis von Heterogenitäten im Kristallgitter bestimmt.

Für den Anfangswert c_0 der isothermen Entwicklung bei $T=155.8^\circ\text{C}$ kann der Endwert der Amplitude bei $T = 167.5^\circ\text{C}$ übernommen werden, da im Vergleich zu den Relaxationszeiten schnell abgekühlt wurde. Eine Anpassung von τ_1 und c_∞ für diese Temperatur nach Gl.(3.15) ergibt den in Fig.7.4 eingezeichneten Verlauf mit

$$c_\infty = 0.0283 \text{ H/Nb}$$

$$\tau_1 = 8 \pm 1 \text{ Stunden}$$

Für die Kugel ergibt sich bei dieser Temperatur:

$$\tau_1 = 8 \text{ Stunden}$$

Diese Übereinstimmung ist bei den vereinfachenden Annahmen eher zufällig.

Beide experimentell gefundenen Relaxationszeiten stimmen in der Größenordnung mit dem theoretisch postulierten Wert überein. Die beobachtete 'kohärente spinodale Entmischung' kann mit der Theorie von Janssen beschrieben werden und bestätigt, daß für die 'abgeplattete' Geometrie nur die lineare $L=1$ Mode eine Rolle spielt. Der Absolutwert der Fluktuation ist wesentlich kleiner als bei den radiographischen Messungen (Zylinder). Er liegt in der Größenordnung der an der 'Scheibe' beobachteten Amplitude (VI.4). Die Rechnungen zeigen, daß die Temperatur $T = 167.5^\circ\text{C}$ sehr nahe an der theoretischen Phasengrenze $T = 167.9^\circ\text{C}$ liegt [29] und somit eine geringe Amplitude der Fluktuation sowie eine kritische Verlangsamung zu erwarten ist. Für $T = 155.8^\circ\text{C}$ beträgt die berechnete Amplitude jedoch $\Delta c \approx 0.20 \text{ H/Nb}$.

Literaturverzeichnis

- [1] G.Alefeld, Phys.Stat.Sol.,32, 67 (1969)
- [2] H.Wagner, H.Horner, Adv.Phys.,23, 587 (1974)
- [3] H.Zabel, Dissertation Universität München (1978)
- [4] H.Zabel, H.Peisl, Phys.Rev.Lett.,42, 511 (1979)
- [5] J.Tretkowski, J.Völkl, G.Alefeld, Z.Phys.,B28, 259 (1977)
- [6] H.C.Bauer, J.Tretkowski, J.Völkl, U.Freudenberg, G.Alefeld, Z.Phys.,B28, 255 (1977)
- [7] G.Göttler, Diplomarbeit Universität München (1984)
- [8] E.Burkel, Dissertation Universität München (1982)
- [9] H.Maier-Bötzl, W.Platzer, H.Wagner, Phys.Rev., B27, 5173 (1983)
- [10] W.Platzer, Diplomarbeit Universität München
- [11] H.Zabel, J.Peisl, J.Phys.,F9, 1461 (1979)
- [12] H.D.Carstanjen, R.Sizmann, Phys.Lett.40a, 93 (1972)
V.A.Somenkov, A.V.Gurskaya, M.G.Zemlyanov, M.E.Kost, N.A. Chernoplekov
A.A. Chertkov, Sov.Phys.Solid State, 10, 1076 (1968)
- [13] H.Lütgemeier, R.R.Arons, H.G.Bohn, J.Magn.Res.8, 74 (1972)
- [14] B.Alefeld, H.G.Bohn, N.Stump, Proc.Int. Meeting on Hydrogen in Metals
Jül-Conf-6,1 (1972)
- [15] H.Horner, H.Wagner, J.Phys.C7, 3305 (1972)
- [16] H.Wagner 'Elastic Interaction and Phase Transition in Coherent Metal-Hydrogen Alloys' in: Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics
ed.: G.Alefeld, J.Völkl Springer Verlag Berlin Heidelberg New-York 1978
- [17] H.K.Janssen, Z.Phys.,B23, 245 (1976)
- [18] H.A.Goldberg, J.Phys.C:Solid State Phys.,10, 2059 (1977)
- [19] T.W.Burkhardt, W.Wöger, Z.Phys.,B21, 89 (1975)
- [20] T.W.Burkhardt, Z.Phys., 269, 237 (1974)
- [21] R.Bausch, H.Horner, H.Wagner, J.Phys.C:Sol.State.,8, 2559 (1975)
- [22] R.-P.Hirsehorn, R.Siems, Z.Phys.B:Cond.Matter, 40, 311 (1981)
- [23] R.-P.Hirsehorn, R.Siems, Z.Phys.B:Cond.Matter, 47, 155 (1982)
- [24] H.Kanzaki, J.Phys.Chem.Solids, 2, 24 (1957)
- [25] H.Metzger, H.Peisl, J.Wanagel, J.Phys.F:Metall Phys., 6, 2195 (1976)
- [26] J.Buchholz, J.Völkl, G.Alefeld, Phys.Rev.Lett.,30, 318 (1973)
A.Magerl, B.Berre, G.Alefeld, Phys.Stat.Sol.(a), 36, 161 (1976)
- [27] F.M.Mazzolai, H.K.Birnbaum, J.Phys.F:Metall Phys.15, 507 (1985)
- [28] H.Conrad, G.Bauer, G.Alefeld, T.Springer, W.Schmätz, Z.Phys.,266,
239 (1974)
W.Münzing, N.Stump, G.Göltz, J.Appl.Cryst.11, 588 (1978)
- [29] H.Maier-Bötl, persönliche Mitteilung
- [30] H.Maier-Bötl et.al., wird veröffentlicht
- [31] J.W.Cahn, Acta.Met.,10, 907 (1962)
Trans.Met.Soc. AIME, 242, 166 (1968)
- [32] J.W.Cahn, J.E. Hilliard, J.Chem.Phys., 28, 258 (1958)
- [33] G.E.Bacon 'Neutron Diffraction' Clarendon Press, Oxford 1975 3.ed
- [34] W.Marshall, S.W.Lovesey, 'Theory of Thermal Neutron Scattering'
Oxford Univ. Press, London 1971
- [35] G.L.Squires, 'Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering'
Cambridge University Press 1978
- [36] D.J.Hughes, 'Neutron Cross Sections' Pergamon Press London New York Paris
1957
- [37] S.F.Mughabgab, M.Divadeenam, N.E.Holden, 'Neutron Cross Sections' Vol.1 A
Academic Press 1981
S.F.Mughabgab, 'Neutron Cross Sections' Vol.1 B, Academic Press 1984
- [38] L.Koester, in: 'Neutron Physics', Springer Verlag 1977
- [39] V.F.Sears, AECL-8490, Chalk River, Ontario (Canada), 1984
- [40] W.Schmätz, B.Bauer, M.Löwenhaupt: 'Nuclear Cross Sections and Technology'
NBS SP 425, 823 (1975)

- [41] P.Roubeau, A.Abragam, G.L.Bacchella, H.Glättli, A.Malinovski, P.Meriel, J.Piesvaux, M.Pinot, Phys.Rev.Lett.,33, 102 (1974)
- [42] C.S.Wu, L.J.Rainwater, W.W.Havens, Phys.Rev.,71, 174 (1947)
- [43] D.Bader, H.Rauch, A.Zeilinger, Z.Naturforsch.,37a, 512 (1982)
- [44] M.Sakamoto, J.Phys.Soc.Japan,19, 1862 (1964)
- [45] D.Richter, S.M.Shapiro, Phys.Rev., B22, 599 (1980)
- [46] G.Verdan, R.Rubin, W.Kley, in:'Neutron Inelastic Scattering',1, 233 Proc.IAEA, Wien (1968)
- [47] N.A.Chernoplekov, M.G.Zemlyanov, V.A.Somenkov, A.A.Chertkov, Sov.Phys.-Solid State,11, 2343 (1970)
- [48] J.Eckert, J.A.Goldstone, D.Tonks, D.Richter, Phys.Rev.,B27, 1980 (1983)
- [49] H.A.Bethe, Rev.Mod.Phys.,9, 126 (1937)
- [50] E.Fermi, Ricerca.Sci.,7, 13 (1936)
- [51] W.L.Whittemore, A.W.McReynolds, Phys.Rev.,113, 806 (1959)
- [52] E.Melkonian, Phys.Rev.,76, 1750 (1949)
- [53] K.W.Kehr, 'Theory of Diffusion of Hydrogen in Metals', in: Hydrogen in Metals I Topics in Applied Physics 28, 197 Springer Verlag 1978
- [54] C.T.Chudley, R.J.Elliott, Proc.Phys.Soc.,77, 353 (1961)
- [55] W.Gissler, N.Stump, Physica,65, 109 (1973)
- [56] H.Berger, 'Neutron Radiography' Elsevier Publishing Comp. Amsterdam London New York 1965
- [57] 'Neutron Radiography' Proceedings of the First World Conference San Diego, CA, USA, ed: J.P.Barton, P.van der Hardt D.Reidel Publ.Comp. Dordrecht Boston London 1982
- [58] L.S.Shepp, B.F.Logan, IEEE Trans.Nuc.Sci.,21, 2 (1974)
- [59] G.T.Herman 'Image Reconstruction from Projections' Topics in Applied Physics Vol.32, Springer Verlag 1979
- [60] A.A.Harms, G.McCormack, Nucl.Inst.Meth.,118, 583 (1974)
- [61] R.A.Crowther, D.J.deRosier, A.Klug, Proc.Roy.Soc.Lond.,A317, 319 (1970)
- [62] H.K.Birnbaum, M.L.Grossbeck, M.Amano, J.of Less-Comm.Met.,49, 357 (1976)
- [63] R.W.James, 'The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays' Bell, London 1950
- [64] C.M.E.Zeyen, Dissertation Technische Universität München (1975)
- [65] U.Kischko, Dissertation Universität Dortmund (1983)

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt:

Herrn Prof.Dr.J.Peisl für die Anregung zu dieser Arbeit und für die Unterstützung während ihrer Entstehung

Herrn Dr.B.Dorner für die Betreuung am Institut Laue-Langevin

Herrn Dr.H.Maier-Bötzel für eine fruchtbare Zusammenarbeit sowie viele unveröffentlichte Ergebnisse

Herrn Prof.Dr.H.Wagner für klärende Diskussionen

Herrn Dr.W.Fenzl für viele Ideen, die in dieser Arbeit verwirklicht wurden

Herrn Dr.C.Zeyen für Hilfe bei den Messungen am Doppelkristall-Diffraktometer

Herrn Dr.A.Freund für Meßzeit an den Instrumenten seiner Gruppe sowie für mehrere Niob-Einkristalle

Herrn Dr.E.Steichele für die Möglichkeit am FRM in Garching zu messen

Herrn Dr.E.Burkel für die Überlassung seiner Neutronen-Meßkammer

Herrn Dr.T.Wroblewski für die Neutronen-Kamera

Herrn F.Lecoeuvre und dem Service de Microdensitometrie du C.N.R.S (Orsay) für die Bearbeitung der Radiographien

den Mitarbeitern des ILL in Grenoble und des Lehrstuhls Peisl in München.

Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unterstützt.

Gunnar Steyrer

7, rue Arago

38000 Grenoble

Frankreich

Lebenslauf

22. 6. 1957	geboren in Fürth
1963 - 1966	Volksschule in Memmingen
1966 - 1976	Deutsche Schule in Barcelona (Spanien) 'Colegio Alemán San Alberto Magno'
Juni 1976	Abitur
1976 - 1982	Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians- Universität München
August 1982	Diplom
Okt - Dez 1982	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität München
seit Jan. 1983	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut Laue-Langevin (Grenoble, Frankreich)

